



**Clara Cristiano de  
Sousa Cachim Ré**

**Efeito do estágio final redutor no desenvolvimento  
da brancura das pastas kraft**



**Clara Cristiano de  
Sousa Cachim Ré**

**Efeito do estágio final redutor no desenvolvimento  
da brancura das pastas kraft**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Dr<sup>a</sup>. Evelina Maria de Oliveira Coutinho Saloio de Figueiredo, Responsável pela Assistência Técnica ao Mercado Pasta do grupo Portucel-Soporcel

Dedico esta tese à minha família e ao André! Sem eles nada disto seria possível! Obrigada!

## **o júri**

Presidente

**Profª. Drª. Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Eng. José Luís Amaral**  
Director de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ), Eixo

**Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin**  
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Drª. Evelina Maria de Oliveira Coutinho Saloio de Figueiredo**  
Responsável pela Assistência Técnica ao Mercado Pasta do grupo Portucel-Soporcel

## **Agradecimentos**

Quero expressar o meu sincero agradecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese de mestrado.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin e Doutora Evelina Maria de Oliveira Coutinho Saloio de Figueiredo, pelo ensinamento e disponibilidade prestada ao longo da realização deste trabalho.

À fábrica da Portucel em Cacia, especialmente ao Engenheiro Nordeste, pela oportunidade que me proporcionou em poder realizar esta tese em ambiente industrial.

Ao Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ), pela forma acolhedora com que me receberam e pelo auxílio prestado na elaboração da parte experimental deste trabalho, especialmente ao Engenheiro José Luís Amaral, à Dr.<sup>a</sup> Fernanda Paula Furtado e às pessoas com quem trabalhei mais de perto no laboratório, Sr. Martins, Sr. Sousa Pinto e Sr. José Carlos.

Não quero deixar de agradecer à amiga Andreia Figueiredo toda a ajuda e apoio prestado nesta etapa do meu percurso e à amiga Ana Afonso por toda a ajuda e paciência que demonstrou para comigo durante o trabalho experimental nos laboratórios do RAIZ. Aos meus grandes amigos, Rute, Sofia, Beto, Gaitas e Vítor, por acreditarem sempre em mim neste meu percurso académico.

Agradeço muito à minha irmã, a constante disponibilidade para me ajudar sempre em tudo o quanto foi necessário.

O meu obrigada final, vai para uma das pessoas mais especiais da minha vida, o meu namorado André Faria, por todo o apoio, paciência e dedicação!

## palavras-chave

Branqueamento, Ditionito de Sódio, *Eucalyptus globulus*, pasta kraft.

## Resumo

A brancura da pasta para produção de papel é uma propriedade fundamental para a indústria papelreira e durante o processo de branqueamento vai aumentando conforme o fim a que se destina. O grande objectivo da indústria de pasta e papel é obter um elevado grau de brancura durante o processo de branqueamento, mas tão ou mais importante, é conseguir que essa brancura e determinadas propriedades se preservem e se mantenham estáveis, evitando o processo de reversão de brancura. O acréscimo de brancura nos últimos estágios de branqueamento, sem prejudicar a estabilidade das pastas, é uma das principais dificuldades desta indústria. Entre várias soluções, a aplicação de agentes redutores no processo de branqueamento de pastas, tem vindo a ser estudada em detalhe como um tratamento para melhorar a brancura e reversão. O objectivo primordial deste trabalho consistiu no estudo do efeito do estágio redutor, com aplicação do ditionito de sódio, no desenvolvimento da brancura de pastas industriais kraft de *Eucalyptus globulus* produzidas pelo grupo Portucel-Soporcel. Neste trabalho pretendeu-se avaliar o impacto da aplicação do agente redutor, como estágio final na sequência de branqueamento DEDD, bem como a sua influência nas propriedades papelreiras. A aplicação do agente redutor à sequência de branqueamento DEDD foi realizada sempre no final da sequência, com eliminação do último estágio de dióxido de cloro ( $D_2$ ) ou com variação da carga de dióxido de cloro no último estágio ( $D_2$ ). Foram recolhidas na fábrica de pasta para papel, Portucel em Cacia, três amostras correspondentes a diferentes fases de branqueamento. As amostras foram caracterizadas relativamente à brancura e reversão de brancura e adoptadas como valores de referência. Na pasta final da fábrica  $D_0E_{op}D_1D_2$  o valor obtido de brancura e de reversão foi de 89,1 e 10,0% ISO respectivamente. Primeiramente foram optimizadas as condições de operação do ditionito de sódio, para maximizar a sua eficiência, temperatura entre 60-65°C, pH da solução entre 6,5-7, consistência de 7%, 1% de carga de ditionito aplicada, para um tempo de reacção de 30 minutos, sendo em seguida aplicado no final de diversas sequências estudadas, para ser possível observar o seu efeito, relativamente à brancura e reversão. Das diversas sequências elaboradas laboratorialmente, aquela que visava a eliminação do último estágio de branqueamento ( $D_2$ ) e posterior substituição pelo agente redutor não foi eficaz, ocorrendo uma quebra de brancura para os 88,0% ISO. A sequência que se revelou mais eficaz foi,  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ , com redução da carga de dióxido de cloro (aplicada no estágio  $D_2$ ) para metade, atingindo um valor de brancura de 89,4% ISO. A aplicação do ditionito de sódio, como agente redutor, revelou-se promissora relativamente ao ganho de estabilidade de brancura, pois reduziu a reversão para cerca de 4% ISO em qualquer uma das sequências estudadas.

## Keywords

Bleaching, sodium dithionite, *Eucalyptus globulus*, kraft pulp.

## Abstract

The brightness of the pulp to paper production is a key property for the paper industry and during the bleaching process grows according to its purpose. The great objective of paper pulp industry is to obtain a high degree of brightness during the bleaching process, but more important than that is to assure that the brightness and certain properties remain preserved stable, while avoiding the brightness reversion. The increase in brightness in the last stages of bleaching, without sacrificing the stability of the pulps, is one of the main difficulties in this industry. Between multiple solutions, the use of reducing agents in the bleaching process of pulps has been studied in detail as a treatment to improve brightness and reduce reversion. The primary objective of this work consisted in the study of the reducing stage effect, with the appliance of sodium dithionite in the development of the brightness of *Eucalyptus globulus* kraft industrial pulps, produced by the Portucel-Soporcel group. This work was to evaluate the impact of the reducing agent appliance, as the final stage in the process of DEDD bleaching, as well as its influence on paper properties. The appliance of the reducing agent to the process of DEDD bleaching was performed always at the end of the process, with the elimination of the last stage of chlorine dioxide ( $D_2$ ) or with the variation of the chlorine dioxide load in the last stage ( $D_2$ ). Three samples corresponding to different stages of bleaching were collected in the pulp factory, Portucel, in Cacia. The samples were characterized for brightness and reversion of brightness and they were adopted as reference values. In the last pulp of the factory  $D_0E_{op}D_1D_2$  the obtained value of brightness and reversion was 89,1 and 10,0% ISO respectively. First of all, it was necessary to optimize the conditions of operation of sodium dithionite to maximize its efficiency, temperature between 60-65°C, pH of the solution between 6,5-7, consistency of 7%, 1% dithionite load applied for a reaction time of 30 minutes and then applied at the end of several studied sequences to be possible to observe their effect, in relation to the brightness and reversion. Of the various laboratory sequences drawn up, the one which aimed the elimination of the last bleaching stage ( $D_2$ ) and later replacement by the reducing agent was not effective, exposing a brightness break to 88,0% ISO. The sequence which proved more effective was  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ , with reduction in the chlorine dioxide load (applied in stage  $D_2$ ) to a half, reaching a brightness value of 89,4% ISO. The application of sodium dithionite, as a reducing agent, provided a brightness stability gain thus reducing a reversion to about 4% ISO in all studied sequences.

## Índice

<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>xvi</b>
<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>xviii</b>
<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Parte 1. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
1.1. Estrutura e Composição Química da Madeira.....	3
1.1.1. Estrutura da Madeira a nível Macroscópico .....	3
1.1.2. Estrutura da Madeira a nível Microscópico .....	4
1.1.3. Composição Química da Madeira.....	7
1.1.3.1. Celulose .....	7
1.1.3.2. Hemicelulose .....	9
1.1.3.3. Lenhina .....	11
1.1.3.4. Compostos Extractáveis.....	14
1.1.4. Cinzas.....	15
1.2. Produção de pasta para papel .....	16
1.2.1. Diferentes processos de obtenção de pastas .....	17
1.2.1.1. Processo kraft.....	18
1.2.1.1.1. Reacções da lenhina .....	20
1.2.1.1.2. Reacções dos polissacarídeos.....	21
1.2.1.2. Processo ao Sulfito.....	23
1.3. Branqueamento.....	25
1.3.1. Agentes e sequências de branqueamento.....	26
1.3.1.1. Ditionito de Sódio.....	29
1.3.2. Reversão da brancura.....	31
<b>Parte 2. Método Experimental .....</b>	<b>33</b>
2.1. Caracterização das amostras recolhidas .....	33
2.1.1. Lavagem da pasta.....	33
2.1.2. Determinação da Humidade.....	33
2.1.3. Determinação da Brancura ISO .....	34
2.1.4. Determinação da Reversão da Brancura .....	36
2.2. Branqueamento de pastas .....	36



2.2.1.	Determinação do tempo óptimo para a sequência $D_0E_{op}D_1Y$ .....	37
2.2.2.	Determinação do tempo óptimo para a sequência $D_0E_{op}D_1E_2Y$ .....	38
2.2.3.	Sequências de Branqueamento .....	38
2.2.3.1.	Preparação laboratorial do Dióxido de Cloro .....	40
2.2.3.1.1.	Titulação do dióxido de cloro.....	41
2.3.	Determinação da Viscosidade .....	41
2.4.	Propriedades Papeleira .....	42
<b>Parte 3. Análise e Discussão dos Resultados .....</b>		<b>43</b>
3.1.	Caracterização das amostras de pasta .....	43
3.2.	Optimização da utilização do agente redutor .....	44
3.3.	Sequências de branqueamento.....	48
3.4.	Análise da viscosidade .....	49
3.5.	Propriedades Papeleiras .....	50
3.6.	Análise Económica .....	52
<b>Parte 4. Conclusão .....</b>		<b>55</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>		<b>57</b>
<b>Anexos.....</b>		<b>63</b>

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes processos de obtenção de pasta e seus respectivos rendimentos. (adaptado de <sup>[8]</sup> ).....	17
Tabela 2 – Classificação dos diferentes processos ao sulfito e suas condições de operação. (adaptado de <sup>[8]</sup> ).....	24
Tabela 3 – Descrição dos principais agentes de branqueamento utilizados actualmente. (adaptado de <sup>[9]</sup> ).....	27
Tabela 4 - Exemplos de sequências de branqueamento. (adaptado de <sup>[20]</sup> ).....	28
Tabela 5 - Condições de operação na realização dos ensaios.....	37
Tabela 6 - Condições de operação nas diferentes etapas de branqueamento. ....	39
Tabela 7 - Métodos de análise aplicados na determinação das propriedades papeleiras das pastas. ....	42
Tabela 8 – Leitura das brancuras e reversão das amostras recolhidas na fábrica e das produzidas laboratorialmente. ....	44
Tabela 9 – Leituras de brancuras e reversões de brancura obtidas com a aplicação do ditionito de sódio para diferentes tempos. ....	45
Tabela 10 - Leitura de brancura e reversão obtida com a aplicação do borohidreto de sódio. ....	46
Tabela 11 – Leituras de brancura e reversão para as diferentes sequências de branqueamento realizadas laboratorialmente. ....	48

## Índice de Figuras

Figura 1 – Representação de espécies florestais existentes em Portugal. (adaptado de <sup>[3]</sup> )	1
Figura 2 - Secção Transversal de um tronco de uma árvore. <sup>[10]</sup>	4
Figura 3 - Tipos de células presentes nas resinosas e folhosas <sup>[10]</sup>	5
Figura 4 - Estrutura da parede celular (adaptada de <sup>[13]</sup> )	6
Figura 5 - Distribuição dos principais componentes na parede celular. <sup>[14]</sup>	6
Figura 6 - Esquema geral dos constituintes químicos da madeira (adaptada de <sup>[18]</sup> )	7
Figura 7 - Estrutura molecular da Celulose (n representa o grau de polimerização). <sup>[24]</sup>	8
Figura 8 - Representação esquemática da organização da celulose na parede da fibra. <sup>[27]</sup>	9
Figura 9 - Açúcares constituintes das hemiceluloses <sup>[28]</sup>	10
Figura 10 - Estrutura das hemiceluloses na madeira; (A) O-Acetil-4-O-metilglucuronoxilana de folhosas, (B) O-Acetil-galactoglucomanana de resinosas (adaptado de <sup>[18]</sup> )	11
Figura 11 - Precursores da lenhina. 1- Álcool coniferílico (Guaiacilo); 2- Álcool sinapílico (Siringilo); 3-Álcool p-cumarílico (p-Hidroxifenilo) <sup>[30]</sup>	12
Figura 12 - Ligações mais comuns entre monómeros presentes na lenhina e sua abundância relativa (adaptada de <sup>[8]</sup> )	13
Figura 13 - Segmento estrutural da lenhina de resinosas proposto por Adler em 1977. <sup>[8]</sup>	13
Figura 14 – Distribuição dos componentes extractáveis no tronco de uma resinosa. ....	15
Figura 15 - Sequência geral de operações no fabrico de pasta para produção de papel a partir da matéria-prima. <sup>[33]</sup>	16
Figura 16 - Identificação das principais quebras de ligações químicas em cada uma das diferentes fases do cozimento kraft. <sup>[38]</sup>	21
Figura 17 - Reacções de degradação alcalina dos polissacarídeos. A) Reacção de peeling B) Reacção de stopping. (adaptado de <sup>[8]</sup> )	22
Figura 18 - Comparação entre as perdas de celulose e hemicelulose durante o cozimento ao sulfito ácido, para uma resinosa. <sup>[24]</sup>	24
Figura 19 - Estrutura molecular do anião ditionito. <sup>[46]</sup>	30

---

Figura 20 – Reflectómetro Elrepho Data Color 2000 utilizado na leitura das brancuras ISO.....	35
Figura 21 - Aparelho utilizado na reversão das brancuras ISO. ....	36
Figura 22 - Montagem experimental para produção de dióxido de cloro .....	40
Figura 23 - Pastas recolhidas no final de vários estágios de branqueamento, na fábrica da Portucel em Cacia. A – estágio $E_{op}$ ; B – estágio $D_1$ ; C – estágio $D_2$ . ....	43
Figura 24 - Representação da variação da carga de ditionito de sódio aplicada em função da brancura para a sequência $D_0E_{op}D_1Y$ para um tempo de 30 minutos. ....	47
Figura 25 – Propriedades papeleiras de resistência obtidas a partir das sequências $D_0E_{op}D_1D_2$ (pasta de Cacia) e $D_0E_{op}D_1D_2Y$ . ....	50
Figura 26 – Propriedades papeleiras ópticas obtidas a partir das sequências $D_0E_{op}D_1D_2$ (pasta de Cacia) e $D_0E_{op}D_1D_2Y$ .....	51

## Lista de Abreviaturas

AA	Carga alcalina activa
AE	Carga alcalina efectiva
AOX	Adsorbable Organic Halogens
C	Estágio com cloro
CED	Solução de cuprietenodiamina
CEDL	Coeficiente específico de dispersão de luz
D	Estágio com dióxido de cloro
D <sub>0</sub>	Estágio de deslenhificação com dióxido de cloro
D <sub>1</sub>	Primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro
D <sub>2</sub>	Segundo estágio de branqueamento com dióxido de cloro
E	Estágio de extracção alcalina
E <sub>op</sub>	Estágio de extracção alcalina reforçada com oxigénio e peróxido de hidrogénio
ECF	Livre de cloro elementar (Elemental Chlorine Free)
G	Unidades do tipo guaiacilo
H	Unidades do tipo <i>p</i> -hidroxifenilo
HexA	Ácido hexenurónico
IS	Índice de sulfureto ou Sulfidez
K	Constante de equilíbrio
O	Estágio com oxigénio
P	Estágio com peróxido de hidrogénio
<i>p</i> -	Posição para
PC <i>number</i>	Post-Color number
PFI	Designação de um refinador laboratorial

---

Q	Estágio quelante
S	Unidades do tipo seringilo
S <sub>1</sub>	Camada exterior da parede secundária
S <sub>2</sub>	Camada média da parede secundária
S <sub>3</sub>	Camada interior da parede secundária
T	Temperatura
T <sub>máx</sub>	Temperatura máxima
t	Tempo
TCF	Totalmente livre de cloro (Totally Chlorine Free)
Y	Estágio com agente redutor
Z	Estágio com ozono

## Símbolos Gregos

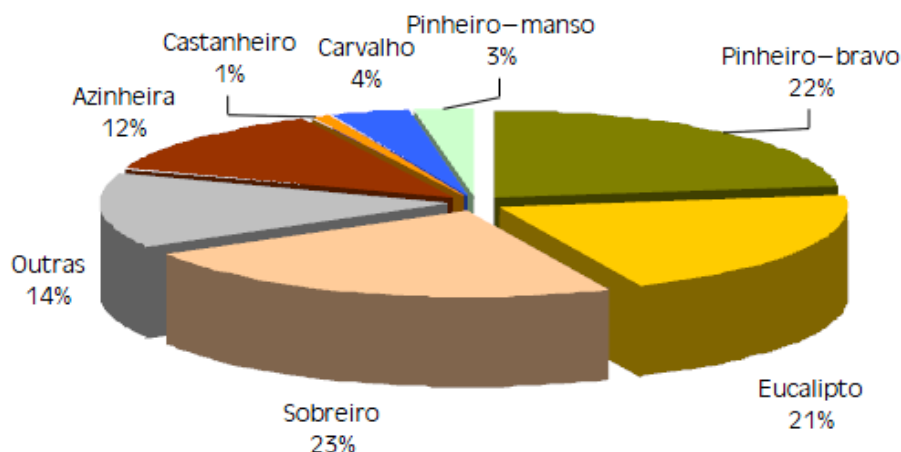
$\lambda$	Comprimento de onda
$\eta$	Viscosidade

## Introdução

O sector florestal é sem dúvida, nos dias de hoje, um sector preponderante na economia portuguesa, sendo cada vez mais uma área estratégica para a economia nacional. Um dado bastante claro, que traduz a importância deste sector, é o peso que o sector florestal tem nas exportações portuguesas, representando cerca de 9%. <sup>[1]</sup> Dados de 2008 revelam que Portugal é o 15º maior produtor de pasta a nível mundial e o 6º a nível europeu. <sup>[2]</sup>

Segundo o mais recente Inventário Florestal Nacional, a floresta portuguesa, ocupa actualmente cerca 38,4% do território continental, tendo aumentado em cerca de 63 mil hectares na última década. Actualmente a espécie mais predominante é o sobreiro, ocupando cerca de 737 mil hectares do território de Portugal Continental, seguido do pinheiro bravo, com 711 mil hectares. A terceira espécie mais significativa no panorama florestal nacional é o eucalipto ocupando 647 mil hectares. <sup>[2]</sup>

A indústria de pasta para papel é uma das indústrias cuja matéria-prima é de origem florestal. Hoje, um dos recursos mais importantes em Portugal é o eucalipto, ocupando aproximadamente 21% da área florestal (Figura 1). <sup>[3]</sup>



**Figura 1** – Representação de espécies florestais existentes em Portugal. (adaptado de <sup>[3]</sup>)

A importância desta espécie, como matéria-prima para produção de pasta para papel, está relacionada com as suas excelentes propriedades, nomeadamente o seu rápido crescimento e a qualidade das suas fibras celulósicas, permitindo obter pastas de

elevada qualidade. O processo kraft é o mais utilizado na produção de pasta proveniente desta matéria-prima. No que respeita ao branqueamento, o processo ECF é o predominante nas fábricas portuguesas. As indústria deste sector têm procurado acompanhar de perto os desenvolvimentos tecnológicos, utilizando tecnologias mais limpas, que permitam responder não só às exigências por parte dos consumidores, mas também cumprir critérios ambientais, entre outros.

Uma propriedade fundamental para a indústria papelreira é a brancura da pasta para produção de papel, a qual vai aumentando ao longo do processo de branqueamento conforme o fim a que destina. Um dos grandes objectivos deste tipo de indústria é obter um elevado grau de brancura durante o processo de branqueamento, mas tão ou mais importante, é conseguir que essa brancura e determinadas propriedades se preservem e se mantenham estáveis, evitando o processo de reversão de brancura. O acréscimo de brancura nos últimos estágios de branqueamento, sem prejudicar a estabilidade da pasta, é uma das principais dificuldades para a indústria papelreira e por conseguinte diversos trabalhos de investigação têm vindo a ser realizados nessa área. Entre vários estudos realizados, a aplicação de agentes redutores no processo de branqueamento de pastas tem vindo a ser abordada em detalhe como um tratamento para melhorar a brancura e reversão.

O principal objectivo deste trabalho foi verificar o efeito do estágio redutor, com aplicação do ditionito de sódio, no desenvolvimento da brancura de pastas industriais kraft de *Eucalyptus globulus*, produzidas pelo grupo Portucel-Soporcel.



## **Parte 1. Revisão Bibliográfica**

### **1.1. Estrutura e Composição Química da Madeira**

Nos dias de hoje, a madeira é a principal matéria-prima utilizada para o fabrico de pasta para papel. Como tal a qualidade da pasta e do papel resultante depende da boa qualidade da madeira. Torna-se assim fundamental, o conhecimento aprofundado e detalhado da sua composição e das suas propriedades químicas para compreensão de todo o processo de pasta.

A madeira pode ser definida como um material celular, de origem biológica, renovável e anisotrópico. <sup>[4]</sup> Sendo um material heterogéneo, a sua variabilidade estrutural e química é reflectida numa vasta gama de propriedades físicas, tais como, densidade, condutividade térmica, teor de humidade, entre muitas outras. <sup>[5]</sup>

#### **1.1.1. Estrutura da Madeira a nível Macroscópico**

Morfologicamente uma árvore é constituída por raiz, tronco e copa. As raízes, além de favorecerem a fixação da árvore ao solo, absorvem a seiva bruta (água e sais minerais) que em movimento ascendente pelo alburno chega às folhas, onde através de um processo de fotossíntese se transforma em seiva elaborada. Na copa, situam-se as folhas e os órgãos reprodutivos (flores, frutos e sementes) da árvore. O tronco é a parte da árvore de maior interesse comercial para a indústria papeleira e tem como função a sustentação e a condução da seiva. <sup>[6]</sup>

Fazendo uma análise macroscópica, do exterior para o interior do tronco, distinguem-se quatro camadas diferentes: casca, câmbio vascular, alburno e cerne, como é possível observar na Figura 2.

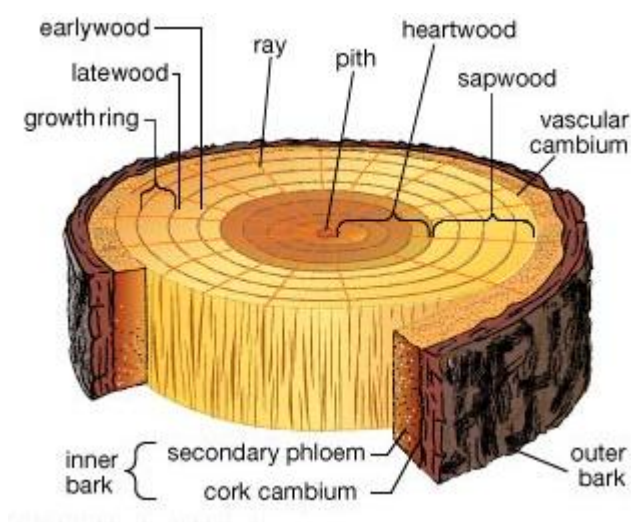
A casca de uma árvore pode ser dividida em casca externa, a qual tem uma função de protecção e também ajuda a evitar perdas de água e em casca interna, também designada de floema, que promove a condução da seiva elaborada por toda a árvore. <sup>[7]</sup>

O câmbio vascular é uma camada de células que origina dois tipos de tecidos, o xilema (para o interior da árvore) e floema (para o exterior da árvore) e é também responsável pelo aumento de diâmetro do tronco. Este tipo de células influencia o crescimento da árvore, o qual não ocorre uniformemente ao longo do ano. Consoante a

estação do ano estas células produzem-se com diferentes velocidades, o que permite identificar o número de anéis de crescimento e por conseguinte saber a idade da árvore. [7-8]

O alburno ou borne proporciona o suporte estrutural da árvore, o transporte da seiva bruta e a reserva de alimentos. [7, 9]

Contrariamente ao alburno, fisiologicamente activo, o cerne é constituído por células mortas e assume uma função essencialmente de suporte. O cerne vai crescendo radialmente à medida que as células do alburno morrem. [7] Quando se observa um corte de um tronco, distinguem-se em termos de coloração duas zonas, uma zona interna mais escura, correspondente ao cerne e uma zona exterior mais clara, correspondente ao alburno. [7, 9]



**Figura 2** - Secção Transversal de um tronco de uma árvore. [10]

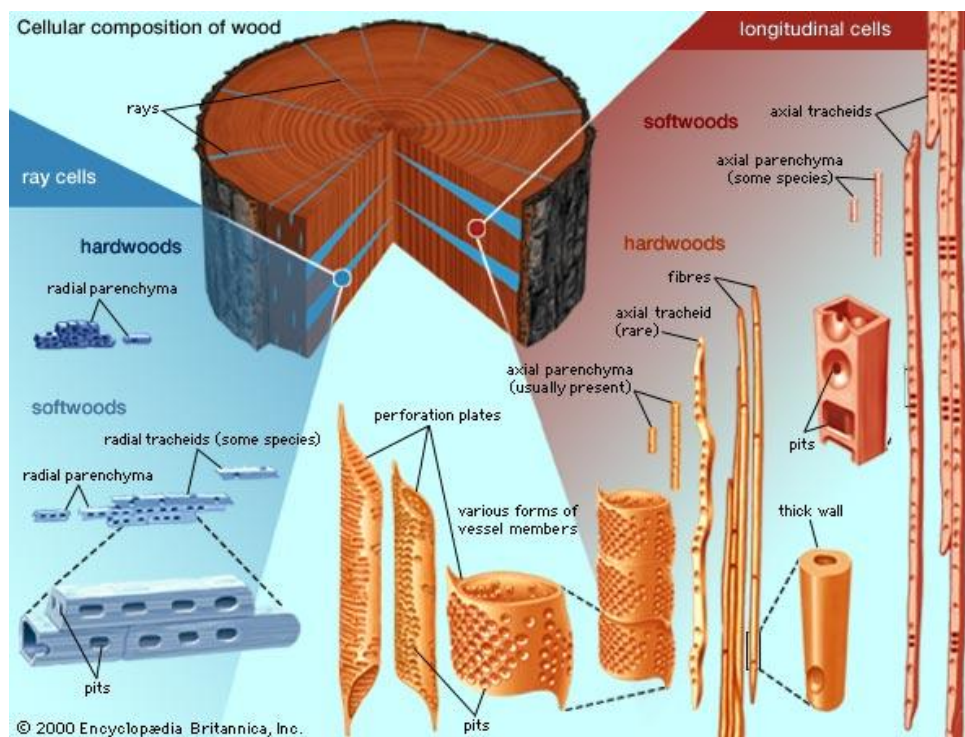
### 1.1.2. Estrutura da Madeira a nível Microscópico

Em botânica, as árvores estão subdivididas em dois grandes grupos, as Gimnospermas e as Angiospermas. Nas Gimnospermas, a classe mais importante é a das Coníferas, também designadas de resinosas (ex: pinheiro, abeto, sequóia). A classe das Dicotiledóneas é dentro do grupo das Angiospermas a mais importante, também denominadas de folhosas (ex: eucalipto, bétula, acácia). [7, 11]

As resinosas e folhosas são constituídas em parte, por diferentes tipos de células que desempenham diferentes funções, conforme se encontra evidenciado na Figura 3.

A estrutura celular das resinosas é mais simples do que a das folhosas, são compostas essencialmente por traqueídeos, orientação maioritariamente longitudinal, cerca de 90-95%. Estas células são também designadas de fibras de resinosas, que por serem mais densas, asseguram a resistência mecânica da madeira. Para além dos traqueídeos longitudinais, as resinosas possuem na sua constituição outros tipos de células, tais como, os raios (parênquima radial e traqueídeos longitudinais), representando cerca de 5-10% e parênquima longitudinal cerca de 1-5%.

Nas folhosas, a estrutura celular é mais complexa e varia consideravelmente entre espécies. A principal diferença entre as resinosas e folhosas é existência de vasos nas folhosas, cerca de 20-40%. Estas células são abertas nas extremidades e quando justapostas, formam canais por onde é conduzida a seiva bruta. Também possuem células libriiformes e traqueídeos, cerca de 40-70%, raios (parênquima radial), cerca de 5-10% e parênquima (longitudinal), cerca de 5%. [7-8, 11-12]

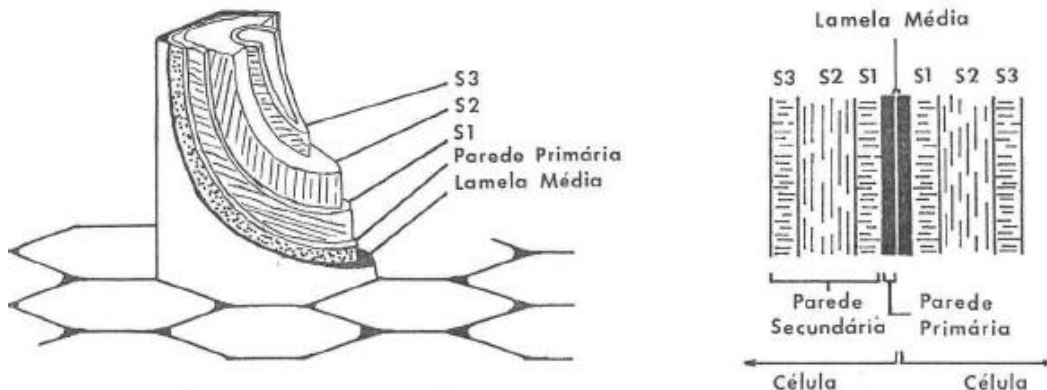


**Figura 3** - Tipos de células presentes nas resinosas e folhosas <sup>[10]</sup>

Apesar de todas estas células que constituem a estrutura da madeira a nível microscópico serem de tamanho muito reduzido, ainda é possível caracterizar esta estrutura a nível celular.

As paredes celulares apresentam um arranjo concêntrico, originado pelas diferenças na composição química e pelas diferentes orientações dos elementos

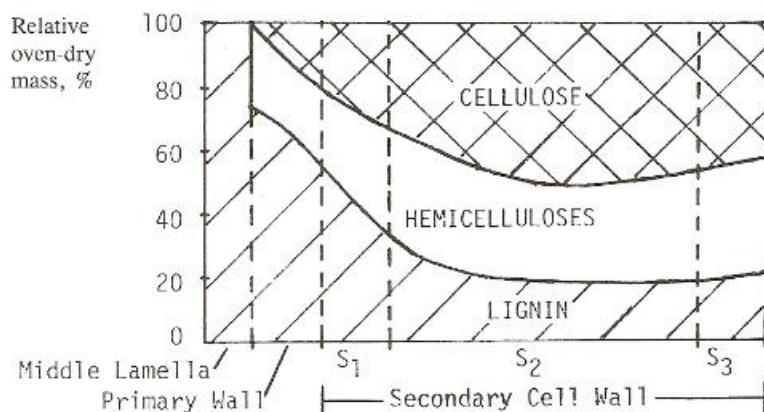
estruturais. A estrutura da parede celular, de acordo com a Figura 4, é composta por diferentes camadas: a parede primária, a parede secundária e a lamela média. [5, 11]



**Figura 4** - Estrutura da parede celular (adaptada de [13])

Na parede primária, as fibrilas de celulose são organizadas em finas camadas que se cruzam entre si, conferindo um aspecto de rede, apresentando uma espessura variável entre 0,1 e 0,2 mm. A parede secundária é a camada mais espessa da célula, contém três camadas distintas, camada externa ( $S_1$ ), camada média ( $S_2$ ) e a camada interna ( $S_3$ ), que diferem em espessura, orientação das microfibrilas e na composição. A camada externa ( $S_1$ ) é responsável pela resistência da fibra à compressão e a camada média ( $S_2$ ) é responsável pela resistência da fibra à tracção. A lamela média situa-se entre as células, é muito rica em lenhina, tem como função a manutenção da coesão entre as fibras, apresentando uma espessura entre 0.2 e 2 mm. [8, 12]

A distribuição dos constituintes estruturais da madeira não é regular ao longo das diferentes zonas das paredes da fibra. Na Figura 5, é possível observar a concentração e distribuição dos principais constituintes que compõem a parede celular. [8, 14]



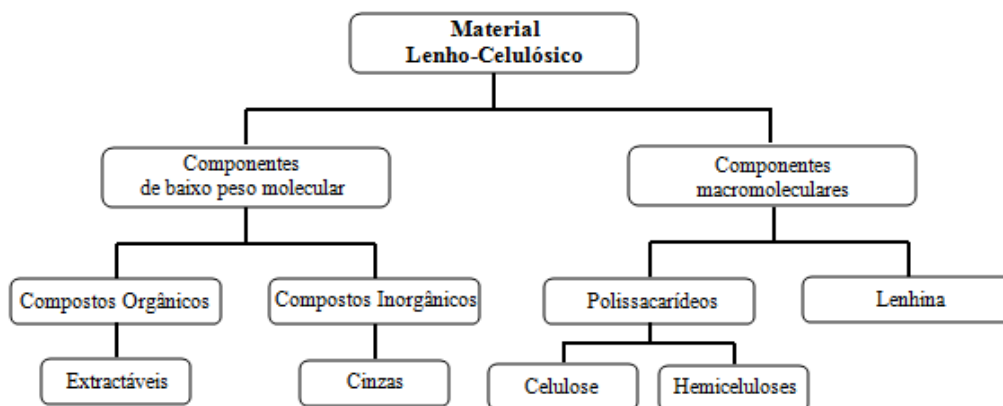
**Figura 5** - Distribuição dos principais componentes na parede celular. [14]

### 1.1.3. Composição Química da Madeira

Segundo Lepage (1986), a madeira é um biopolímero tridimensional, composto essencialmente por celulose, hemicelulose e lenhina, responsáveis pela formação da parede celular e por grande parte das suas propriedades.<sup>[15]</sup> Para além destes compostos químicos macromoleculares, existem compostos de baixo peso molecular, presentes na madeira em menor quantidade, que desempenham funções complementares na árvore. Estes compostos de baixo peso molecular são removidos da madeira por simples extracções com solventes orgânicos ou água e por isso são geralmente designados de extractáveis.<sup>[16]</sup>

A composição química da madeira é bastante variável entre espécies, depende de vários factores, tais como, o tipo de madeira, localização geográfica, idade, parte da árvore (raiz, caule ou folhas), entre outros, por isso não pode ser determinada com exactidão.<sup>[17]</sup>

O conhecimento da composição química da madeira é extremamente importante para se poder compreender o seu comportamento como matéria-prima para diversas utilizações (Figura 6).<sup>[15]</sup>



**Figura 6** - Esquema geral dos constituintes químicos da madeira (adaptada de<sup>[18]</sup>).

#### 1.1.3.1. Celulose

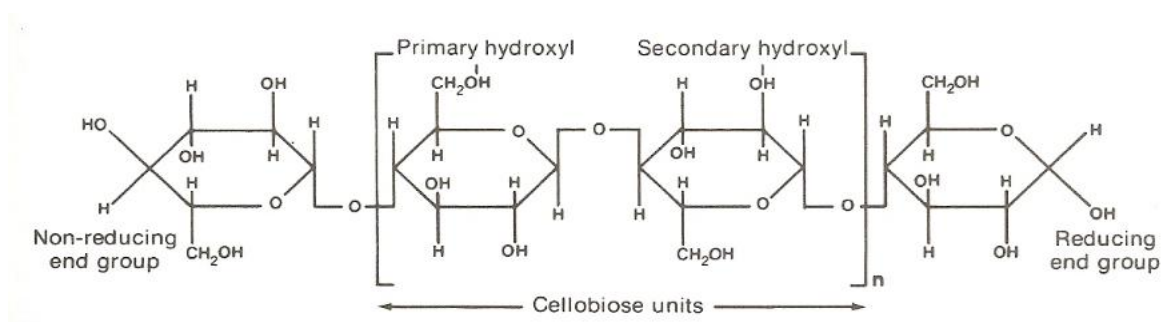
Em 1838, Anselme Payen estudava a composição química da madeira, quando isolou uma substância extraída das paredes celulares, a qual baptizou de celulose.<sup>[19]</sup>

Actualmente sabe-se que a celulose é o polissacarídeo mais abundante na face da terra, é uma fonte de matéria-prima inesgotável com estrutura e propriedades muito

interessantes. <sup>[7, 20]</sup> Sendo o principal componente da parede celular, a celulose representa cerca de 40-50% de matéria seca na maioria das espécies de madeira e localiza-se predominantemente na parede secundária. <sup>[21]</sup>

A celulose tem como principal função proporcionar forma e resistência à parede celular. <sup>[22]</sup> O grau de polimerização da celulose pode variar consideravelmente de espécie para espécie, podendo alcançar entre 3000 a 15000 unidades. <sup>[11]</sup>

A cadeia de celulose é bastante longa e linear, composta por monómeros de  $\beta$ -D-glucopiranoose, unidos entre si através de ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ . <sup>[7, 23]</sup> A configuração  $\beta$  provoca uma rotação de  $180^\circ$  alternadamente nas unidades de glucose ao longo da cadeia, dando assim origem a uma cadeia bastante estável e resistente. <sup>[22-23]</sup> Ao conjunto de duas unidades de glucose dá-se o nome de celobiose, que é a unidade de repetição na cadeia celulósica (Figura 7).

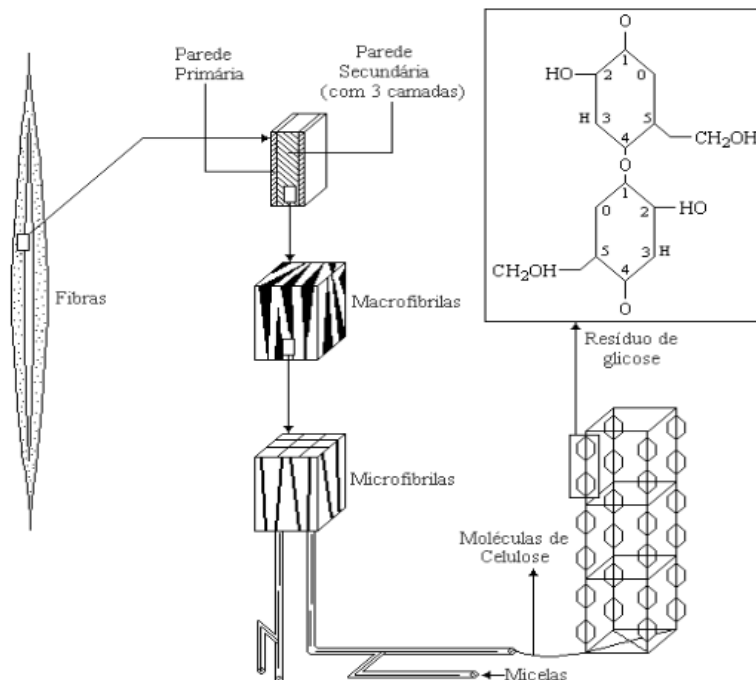


**Figura 7** - Estrutura molecular da Celulose ( $n$  representa o grau de polimerização). <sup>[24]</sup>

A cadeia celulósica apresenta uma estrutura linear, onde o posicionamento dos grupos hidroxilos, permite estabelecer ligações (inter e intra-moleculares) de hidrogénio em toda a cadeia, originando uma estrutura com um elevado grau de organização. <sup>[8]</sup> As ligações intra-moleculares estabelecem-se entre grupos hidroxilo da mesma cadeia, sendo responsáveis pela sua rigidez. Por sua vez, as ligações inter-moleculares devem-se à interacção entre grupos hidroxilos de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação de estruturas primárias organizadas, designadas de fibrilas elementares.

As fibrilas contêm alternadamente zonas cristalinas e zonas amorfas. As zonas cristalinas são altamente organizadas e complexas, correspondem a cerca de dois terços da celulose presente na madeira e são particularmente resistentes ao ataque químico e à degradação, por outro lado as zonas amorfas apresentam uma menor organização e são mais susceptíveis de ataques químicos. Apesar das moléculas individuais de celulose

terem uma natureza higroscópica, a absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas e semi-cristalinas, devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina. [25] As fibrilas elementares agrupam-se para formar as microfibrilas, que são estruturas altamente resistentes e organizadas, estas por sua vez agrupam-se originando as macrofibrilas, que envolvidas por hemicelulose e lenhina constituem as fibras celulósicas (Figura 8). [24, 26]

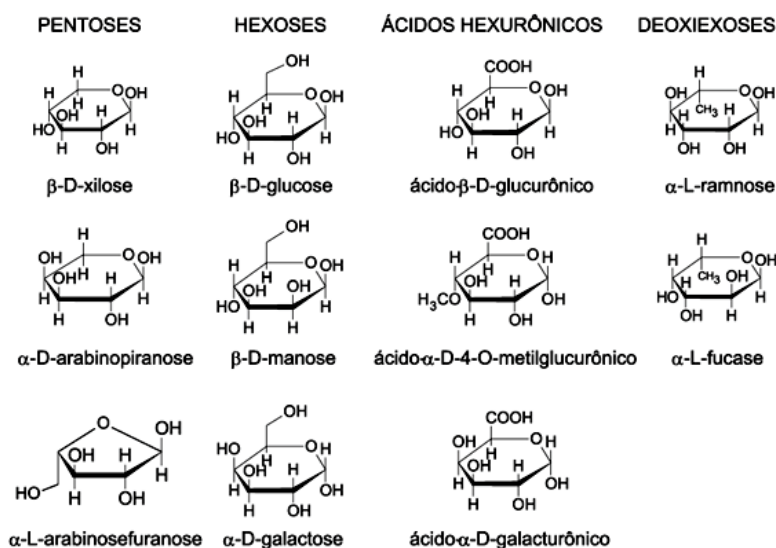


**Figura 8** - Representação esquemática da organização da celulose na parede da fibra. [27]

### 1.1.3.2. Hemicelulose

Ao contrário da celulose, que é um homopolímero formado apenas pela repetição de unidades de glucose, as hemiceluloses são heteropolímeros que apresentam na sua constituição diversas unidades de açúcares (hexoses e pentoses) e ácidos urônicos (Figura 9). [28]





**Figura 9** - Açúcares constituintes das hemiceluloses <sup>[28]</sup>

As hemiceluloses apresentam cadeias mais pequenas relativamente à celulose e com uma estrutura linear ramificada. O seu grau de polimerização, comparativamente à celulose, é mais baixo, na ordem das 100-300 unidades de açúcar e na maioria das espécies de madeira constituem cerca de 20-30% da matéria seca. <sup>[21-22, 24, 29]</sup> A principal função das hemiceluloses é de suporte e coesão, ligando-se firmemente à superfície das microfibrilas de celulose, formando uma rede complexa. <sup>[8]</sup>

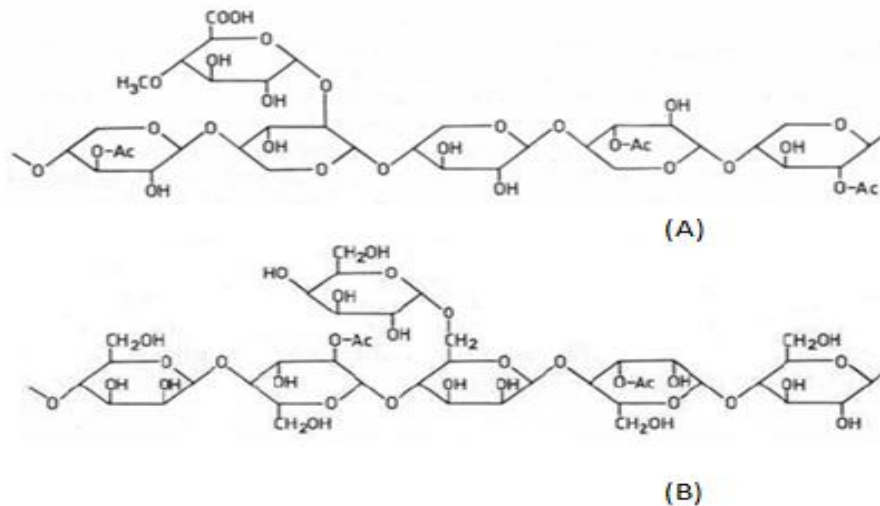
A classificação das hemiceluloses é feita de acordo com o açúcar predominante na cadeia principal e na ramificação lateral, sendo as mais importantes as galactoglucomananas, arabinoglucuronoxilanas, arabinogalactanas, glucuronoxilanas e as glucomananas. <sup>[7]</sup>

As hemiceluloses predominantes nas madeiras das resinosas são as galactoglucomananas (15-20%) <sup>[25]</sup>, a cadeia principal é formada por unidades de glucose e manose, ligadas através de ligações glicosídicas  $\beta(1 \rightarrow 4)$  e apresenta ramificações de unidades de galactose, unidas à cadeia principal através de ligações  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ . <sup>[14]</sup> Outro grupo de hemiceluloses presente nas madeiras das resinosas, mas em quantidade inferior (5-10%), são as arabinoglucuronoxilanas. <sup>[25]</sup>

Nas madeiras das folhosas as hemiceluloses mais abundantes são as glucuronoxilanas (15-30%) <sup>[25]</sup>, estas possuem uma cadeia principal de unidades de  $\beta$ -D-xilopiranoose, ligadas entre si por ligações glicosídicas  $\beta(1 \rightarrow 4)$ . Esta cadeia principal é ramificada com unidades de ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilglucurônico, através de ligações  $\alpha(1 \rightarrow 2)$ . <sup>[14]</sup> Outra hemicelulose presente na madeira das folhosas, mas em menor



quantidade (2-5%), são as glucomonanas. <sup>[25]</sup> A estrutura das hemiceluloses mais abundantes na madeira das resinosas (galactoglucomananas) e das folhosas (glucuronoxilanas) está representada na Figura 10.



**Figura 10** - Estrutura das hemiceluloses na madeira; (A) O-Acetil-4-O-metilglucuronoxilana de folhosas, (B) O-Acetil-galactoglucomanana de resinosas (adaptado de <sup>[18]</sup> ).

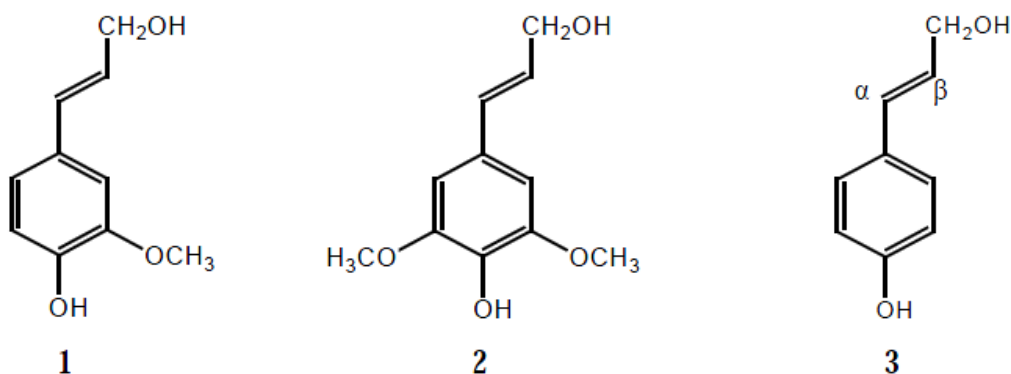
### 1.1.3.3. Lenhina

Quando em 1838, Anselme Payen estudava a composição química da madeira, reparou que o material removido que envolvia a celulose tinha um elevado teor de carbono e então descreveu essa substância como sendo um material incrustante. Mais tarde por volta de 1865, Schulze chamou a essa substância incrustante lenhina. <sup>[19]</sup>

A seguir à celulose, a lenhina é o polímero natural mais abundante nas plantas, representando cerca de 20-30% de matéria seca da madeira. <sup>[21]</sup> Além de desempenhar um papel essencial no transporte de água e nutrientes, confere rigidez e resistência estrutural à parede celular e protege os tecidos contra ataques de microorganismos.

Do ponto de vista morfológico a lenhina é uma substância amorfa e encontra-se distribuída na lamela média e na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lenhina é o último componente a ser incorporado, fortalecendo assim as paredes celulares, pois interpenetra as fibrilas. <sup>[18, 30]</sup> Dependendo da sua origem, a lenhina pode atingir um grau de polimerização que pode alcançar desde 5-150 unidades. <sup>[29]</sup> É composta basicamente por unidades de fenilpropano, sendo que o acoplamento destas unidades não ocorre de forma regular e repetitiva. Existe mais lenhina na madeira das resinosas relativamente a madeira das folhosas e a sua estrutura também difere. <sup>[18]</sup>

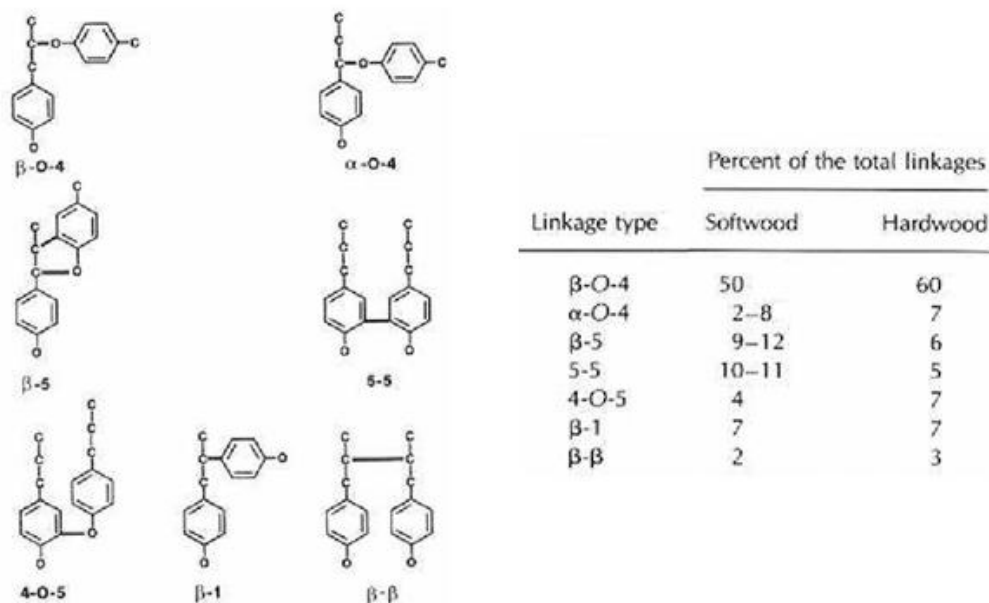
Apresenta uma estrutura muito reticulada, formada através da polimerização de derivados do álcool cinamílico, nomeadamente o álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico (Figura 11), os quais dão origem às unidades de guaiacilo (G), siringilo (S) e *p*-hidroxifenilo (H).<sup>[8]</sup>



**Figura 11** - Precursores da lenhina. 1- Álcool coniferílico (Guaiacilo); 2- Álcool sinapílico (Siringilo); 3- Álcool *p*-cumarílico (*p*-Hidroxifenilo)<sup>[30]</sup>

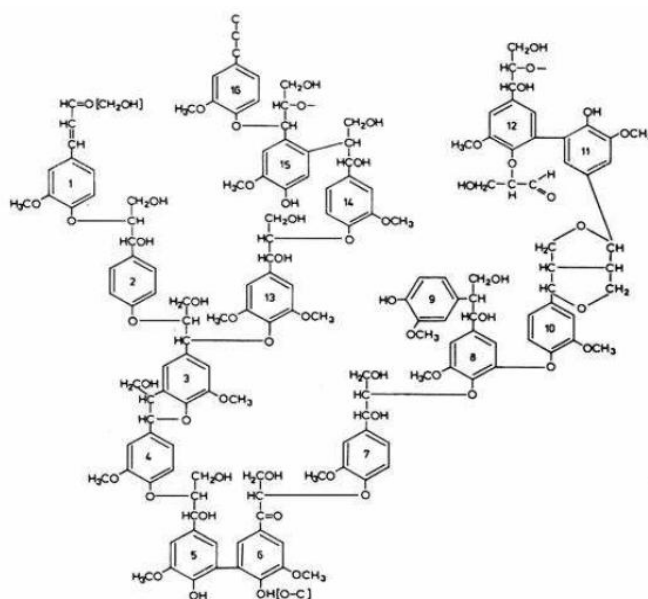
Os monómeros precursores da lenhina encontram-se ligados entre si através de dois tipos de ligações, ligações éter e ligações carbono-carbono, podendo ambas envolver o anel aromático e os três átomos de carbono da cadeia lateral.<sup>[11]</sup> As ligações do tipo éter, permitem uma estrutura mais aberta à lenhina, por outro lado as ligações carbono-carbono aproximam mais os monómeros entre si, tornando a lenhina mais condensada.<sup>[16]</sup> A maior parte das ligações encontradas são do tipo éter, nomeadamente o tipo de ligação  $\beta$ -O-4, representando cerca de 60% nas folhosas e 50% nas resinosas. Além de ligações  $\beta$ -O-4 ocorrem outros tipos de ligações, mas com menor frequência.<sup>[18]</sup> A lenhina da madeira das resinosas é constituída maioritariamente por unidade de guaiacilo (G), por outro lado na madeira das folhosas existe predominância de unidades guaiacilo (G) e siringilo (S), em proporções variáveis.<sup>[29]</sup>

Na Figura 12, pode-se observar o tipo de ligações mais comuns que ocorrem na lenhina e a sua percentagem de ocorrência, tanto para as resinosas como para as folhosas.<sup>[8]</sup>



**Figura 12** - Ligações mais comuns entre monómeros presentes na lenhina e sua abundância relativa (adaptada de [8])

Além das ligações entre monómeros que ocorrem na lenhina, existe uma grande variedade de grupos funcionais, que influenciam igualmente as características e as suas propriedades. A estrutura da lenhina não é conhecida em pormenor, até agora só modelos estruturais têm sido propostos. Os primeiros modelos estruturais da lenhina presente na madeira das resinosas datam dos anos setenta (Nimz 1974 e Adler 1977) e ao longo do tempo foram aperfeiçoados devido ao avanço das técnicas utilizadas. [18] A Figura 13 ilustra um segmento estrutural da lenhina proposto por Adler, em 1977.



**Figura 13** - Segmento estrutural da lenhina de resinosas proposto por Adler em 1977. [8]

O processo de cozimento ideal seria atingido, se fosse possível dissolver completamente a lenhina, sem causar perda ou degradação da estrutura da fibra celulósica. Porém, os processos ideais não existem. Vários factores contribuem para que seja difícil a remoção da lenhina, tais como a estabilidade das ligações químicas entre a lenhina e os polissacarídeos, a presença de maior quantidade de unidades de guaiacilo, que tornam a estrutura da lenhina mais condensada e apresenta uma solubilidade bastante baixa na maioria dos solventes, entre outros. <sup>[11]</sup>

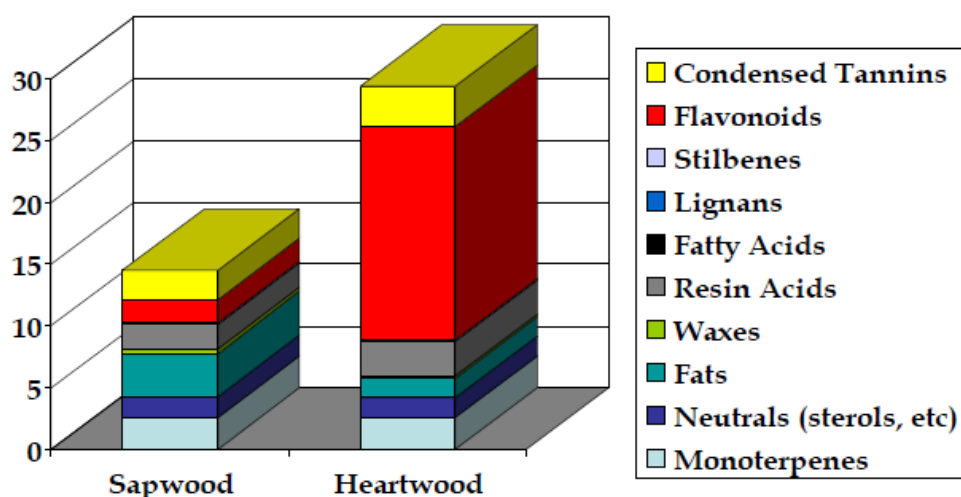
O processo de deslenhificação torna-se um dos passos mais complexos e dispendiosos na produção de pasta e por isso é útil compreender a estrutura molecular da lenhina e sua distribuição na parede celular.

#### **1.1.3.4. Compostos Extractáveis**

Como o nome indica os extractáveis, são compostos orgânicos de baixo peso molecular, facilmente extraídos da madeira através de solventes orgânicos ou água. Estão presentes na madeira em pequenas quantidades, com valores próximos ou inferiores a 5%, são responsáveis pela cor, sabor e odor das madeiras, proporcionando-lhes também uma reserva energética e uma protecção contra agentes externos, como fungos e insectos. <sup>[8-9, 11-12, 18]</sup>

Entre as principais famílias de extractáveis encontram-se os compostos fenólicos, terpénicos e lípidicos. Os compostos fenólicos existem em grande quantidade, apresentando diversas estruturas, tais como compostos fenólicos simples, lenhanos, estilbenos, flavonóides e taninos (condensados ou hidrolisáveis). São típicos do cerne, têm propriedades fungicidas (estilbenos) e são também responsáveis pela cor da madeira (lenhanos e flavonóides). Os compostos terpénicos são um conjunto muito vasto de compostos. Os terpenos derivam do isopreno e os terpenoides derivam de terpenos que têm oxigénio e são responsáveis essencialmente pelo odor da madeira. Os compostos lípidicos têm funções isolantes, diminuindo a permeabilidade da madeira. São de salientar as gorduras, as ceras e os ácidos gordos. <sup>[8-9, 18]</sup>

A composição e quantidade relativa destes compostos dependem, à semelhança dos compostos macromoleculares, de factores como a espécie, a proveniência, a idade e a localização na árvore (Figura 14). <sup>[8, 18]</sup>



**Figura 14** – Distribuição dos componentes extractáveis no tronco de uma resinosa.

O estudo destes compostos tem grande interesse na indústria de pasta para papel, pois estes compostos são indesejáveis, quando presentes na madeira em quantidades significativas. Além de causarem problemas do ponto de vista ambiental, acarretam problemas nos processos de cozimento e de branqueamento da pasta, podendo originar elevados consumos de reagentes químicos, reduzindo assim o rendimento e a qualidade da pasta. Para as indústrias de pasta e papel, o teor de extractivos é um importante factor na selecção da madeira. <sup>[31-33]</sup>

#### 1.1.4. Cinzas

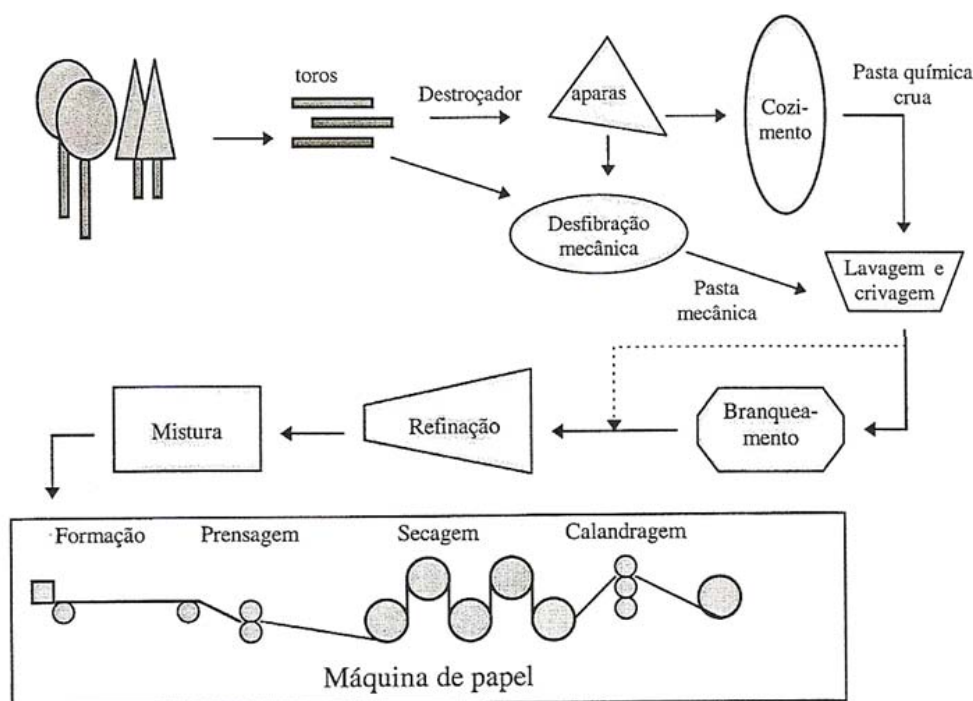
Os compostos inorgânicos são essenciais ao crescimento da árvore, mas representam uma percentagem muito reduzida na madeira. Estes compostos inorgânicos são denominados de cinzas e são essencialmente constituídos por cálcio, magnésio e potássio que formam carbonatos, oxalatos, fosfatos e silicatos. <sup>[18, 34]</sup>

No processo de obtenção de pasta, a presença destes compostos é prejudicial nos processos de cozimento, branqueamento ou até mesmo na produção de energia, devendo ser removidos. <sup>[9, 18]</sup>

## 1.2. Produção de pasta para papel

Na indústria de pasta, a principal fonte de matéria-prima utilizada no fabrico de papel e seus derivados é a madeira. Como já foi descrito anteriormente, a madeira possui excelentes características, por isso é de extrema importância todas as etapas a que esta está sujeita, para que seja possível produzir uma pasta com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade.

Na Figura 15, está esquematizado as principais sequências, mais ou menos comuns a todos os processos de produção de pasta para fabrico de papel. [33]



**Figura 15** - Sequência geral de operações no fabrico de pasta para produção de papel a partir da matéria-prima. [33]

Como se pode observar através da figura anterior (Figura 15), a selecção e preparação da matéria-prima é a primeira etapa a ter em conta no processo de produção de pasta, pois influencia as propriedades do produto final. A indústria da pasta recebe a matéria-prima normalmente em forma de toros, os quais passam por descascadores e destroçadores, com o objectivo de remover a casca e os reduzir a fragmentos mais pequenos, denominados de aparas. As aparas são armazenadas em silos e possuem dimensões limitadas e uniformes, para favorecer a sua dosagem no digestor (no caso de

processos químicos), mas também para aumentar a impregnação destas por produtos químicos, visto que aparas demasiado grandes ou demasiado pequenas podem provocar diversos problemas comprometendo o produto final. A etapa seguinte designa-se por cozimento e tem como objectivo a separação das fibras celulósicas através da remoção da lenhina e de outras fracções não celulósicas. Após o cozimento, a pasta resultante passa por um conjunto de lavadores e depuradores para que seja possível remover resíduos de produtos químicos e de lenhina que ainda possam existir na pasta. A pasta obtida (não branqueada) pode ser utilizada directamente na produção de papel, ou pode ser submetida a um processo de branqueamento, para melhorar a sua qualidade e posteriormente produzir papéis de alta qualidade. [8, 20, 24, 33, 35-36]

### 1.2.1. Diferentes processos de obtenção de pastas

Actualmente na indústria existem diversos processos de obtenção de pasta para produção de papel, mecânicos, químicos, semiquímicos ou químicomecânicos, sendo que o que está mais implementado é o processo por via química. Todos estes processos diferem nos reagentes utilizados, nas condições de operação, assim como no rendimento em pasta obtido. A Tabela 1 apresenta os processos de produção de pasta, bem como os seus rendimentos em pasta respectivos. [8, 20, 35]

**Tabela 1** - Diferentes processos de obtenção de pasta e seus respectivos rendimentos. (adaptado de [8])

PROCESSOS	Rendimento em pasta, %
QUÍMICOS <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfito ácido</li> <li>• Bissulfito</li> <li>• Kraft</li> <li>• Soda</li> </ul>	35-65
SEMIQUÍMICOS <ul style="list-style-type: none"> <li>Soda</li> <li>Sulfito neutro (NSSC)</li> </ul>	70-85
QIMIOMECÂNICOS <ul style="list-style-type: none"> <li>Quimiotermomecâmico (CTMP)</li> </ul>	85-95
MECÂNICOS <ul style="list-style-type: none"> <li>Termomecâmico (TMP)</li> </ul>	93-97

O processo de cozimento por via mecânica é dos mais antigos na conversão de madeira em pasta. A madeira é sujeita a tensões de corte intensas para destruir as ligações entre as fibras. Este tipo de processo tem um baixo custo e um rendimento elevado, mas por outro lado as pastas produzidas por via mecânica são muito difíceis de branquear, possuem baixa resistência e amarelecem rapidamente. O processo mecânico não é aconselhável para o processamento de fibras curtas. A pasta obtida é normalmente utilizada na produção de papéis de reduzida resistência, como por exemplo papéis de jornal. [8, 14, 37]

No processo químico de cozimento utiliza-se energia térmica e reagentes químicos para promover as reacções de degradação da lenhina, utilizando um licor de cozimento (solução aquosa, cujo pH pode ser ácido, básico ou neutro) a pressões e temperaturas elevadas. Os produtos resultantes das reacções ficam dissolvidos no licor de cozimento. Na prática, este tipo de processo é mais eficiente na remoção da lenhina, mas por outro lado, também degrada alguma celulose e hemicelulose presentes na pasta, tornando o rendimento em pasta mais baixo relativamente ao processo mecânico. A pasta resultante deste tipo de processo é utilizada na produção de papéis com qualidade superior, como por exemplo os papéis de impressão. De entre os processos químicos, os que dominam o mercado mundial são o processo ao sulfito e o kraft (ao sulfato), sendo que existe uma maior predominância da utilização do processo kraft. [8-9, 14, 35, 37-38]

A pasta utilizada como objecto de estudo na realização desta tese foi obtida a partir de um processo de cozimento kraft e por isso vai ser dada maior ênfase aos processos químicos, nomeadamente ao cozimento kraft e ao sulfito.

#### **1.2.1.1. Processo kraft**

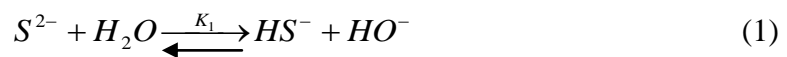
O processo ao sulfato, patenteado em 1884, ocupa um lugar de destaque a nível mundial e também em Portugal. [24] Frequentemente denominado de kraft, designação que provém da maior resistência das pastas, pois kraft, palavra de origem alemã e sueca, significa resistente. [12, 24] Apesar de actualmente mais de 80% das pastas serem produzidas por este método de cozimento, este processo também apresenta alguns aspectos negativos tais como, os baixos rendimentos obtidos devido às perdas de polissacarídeos, o facto de existirem emissões com odores extremamente desagradáveis e a dificuldade de branquear as pastas, comparando com o processo ao sulfito. [8, 24, 35] De entre as vantagens deste processo relativamente a outros distinguem-se a capacidade



de processar qualquer espécie de madeira, o maior rendimento em pasta, a elevada resistência das pastas e uma complexa, mas eficiente recuperação de reagentes, tornando assim inferiores os custos de produção. [9, 12, 24, 35]

O cozimento kraft promove a remoção de grande parte da lenhina em meio alcalino. As aparas resultantes da preparação da madeira são pré-aquecidas com vapor para remover o ar, sendo de seguida alimentadas a um digestor juntamente com uma solução aquosa, à qual se dá o nome de licor branco, a uma temperatura entre 170-180°C, durante um período de 2-4 horas e com um pH superior a 13. É sob estas condições que se verifica maior coexistência dos iões  $HS^-$  e  $OH^-$  que permitirão uma melhor dissolução da lenhina. No final do cozimento estão presentes no digestor as aparas já cozidas juntamente com um licor, o qual se designa de licor negro. As aparas no final do cozimento são mantidas (se necessário) no digestor até atingirem o ponto de deslenhificação pretendido, sendo depois descarregadas sob pressão obtendo-se por fim a pasta kraft. O licor negro é removido e enviado para um circuito de recuperação. A pasta final é lavada e crivada de forma a remover os incozidos (aparas de madeira não cozida) e os nós. A pasta crua (pasta final) é por fim espessada e armazenada a alta consistência para um processamento posterior. Os incozidos e os nós são de novo introduzidos no digestor para nova deslenhificação. [8, 12, 20, 24, 37]

O licor branco utilizado para iniciar o processo de cozimento é composto fundamentalmente por duas bases fortes, o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfureto de sódio ( $Na_2S$ ), sendo as espécies activas presentes neste processo, os iões hidroxilo ( $OH^-$ ) e os iões hidrossulfetos ( $HS^-$ ), originados a partir da reacção das suas bases respectivas com a água. [12, 24] Na solução utilizada estão presentes os seguintes equilíbrios químicos: [8]



, onde o valor das constantes de equilíbrio é aproximadamente de  $K_1=10$  e  $K_2=10^{-7}$ . Pode com isto concluir-se que, o equilíbrio (1) favorece fortemente a presença de iões  $HS^-$  e para facilitar os cálculos e o entendimento das reacções, considera-se a ausência dos outros iões na solução. [8]

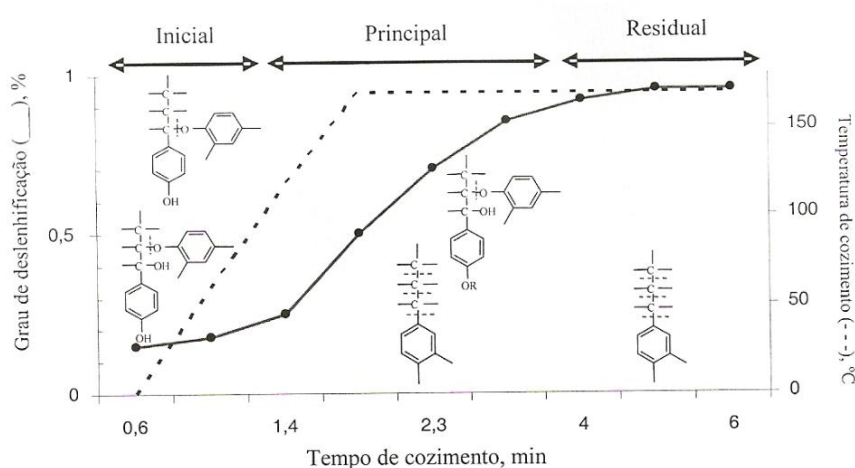
Durante o processo de cozimento é necessário proceder a um controle das quantidades de  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$  relativamente a quantidade de aparas, utilizando para isso terminologias próprias, que servem para calcular e quantificar as unidades de sódio equivalentes expressas em  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ . O controlo rigoroso destes parâmetros é de extrema importância, pois têm um papel preponderante no cozimento, influenciando o grau de deslenhificação atingido no final e a qualidade da pasta obtida. Uma das primeiras variáveis a ter em linha de conta é a razão licor/madeira ou hidromódulo. Esta variável depende das dimensões do digestor e do grau de empacotamento das aparas no seu interior. Entre todas as variáveis e parâmetros a controlar, a temperatura e o alcali activo são muito importantes, pois afectam directamente o grau de deslenhificação obtido. Existem outros tipos de parâmetros a ter em conta, como por exemplo a carga alcalina, que se define através da carga alcalina activa (AA) e da carga alcalina efectiva (AE), podendo influenciar bastante a qualidade da pasta obtida. O índice de sulfureto (IS) ou sulfidez, é outra variável bastante importante no cozimento, representando a percentagem de sulfureto de sódio relativamente a carga alcalina activa. As variáveis associadas a matéria-prima, tais como a idade, a espécie, a densidade, entre outras, são variáveis não controladas, mas condicionam de forma significativa as condições de cozimento, por isso a qualidade da pasta final depende de uma optimização do processo para cada tipo de madeira. [12, 14, 24, 33, 35, 39]

O cozimento é programado e optimizado para um determinado grau de deslenhificação, por isso as condições processuais para maximizar a eficácia do processo são muito importantes. Idealmente, apenas a lenhina deveria ser degradada e removida, mas na realidade isto não acontece, pois os reagentes utilizados no processo não reagem especificamente com a lenhina, também reagem com a celulose, as hemiceluloses e os extractáveis, sendo inevitáveis e muitas vezes indesejáveis que aconteçam este tipo de reacções. [8, 14, 33, 36]

#### **1.2.1.1.1. Reacções da lenhina**

As reacções da lenhina durante o cozimento são muito complexas e não estão totalmente compreendidas. Durante o processo de cozimento há quebra da lenhina em fragmentos menores, o que provoca a diminuição do seu peso molecular, tornando-a mais hidrofílica, possibilitando a sua libertação para o licor de cozimento. A fragmentação da lenhina depende da clivagem de ligações éter, nomeadamente as do

tipo  $\beta$  e  $\alpha$ -arilícas, pois as ligações carbono-carbono são muito mais estáveis e difíceis de quebrar. As ligações  $\alpha$ -arilícas são as que clivam mais facilmente, apenas necessitam de meio alcalino para quebrar, por outro lado as ligações  $\beta$ -arilícas também se quebram facilmente, mas necessitam da presença de iões  $\text{HS}^-$  e de condições de operação mais drásticas. As reacções da lenhina podem agrupar-se em três fases distintas, a deslenhificação inicial, a deslenhificação principal e a deslenhificação residual ou final, sendo cada uma caracterizada por diferentes formas de despolimerização da lenhina. (Figura 16) [8-9, 12, 35, 38]



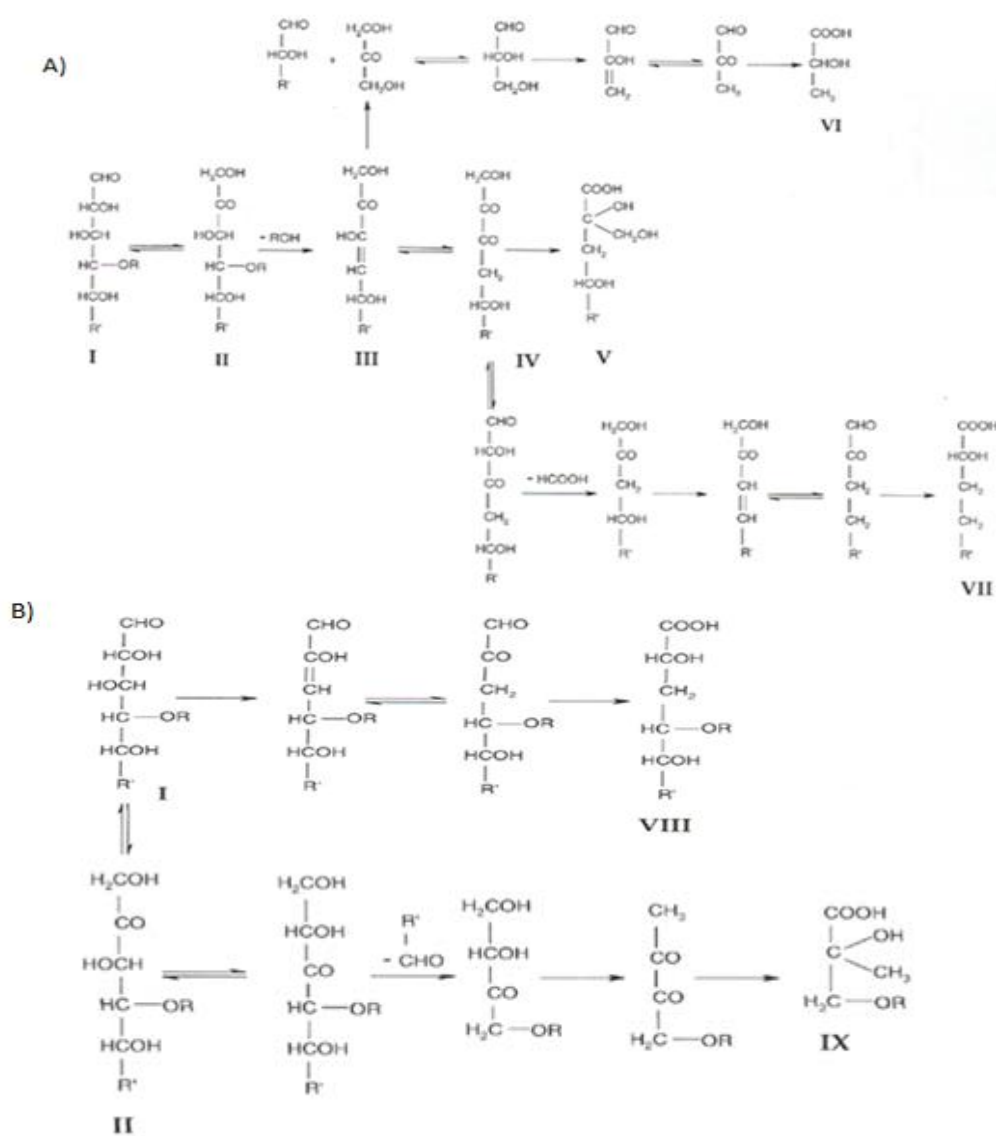
**Figura 16** - Identificação das principais quebras de ligações químicas em cada uma das diferentes fases do cozimento kraft. [38]

Adopta-se este tipo de divisão em fases, porque permite uma melhor visualização das reacções químicas envolvidas, assim como dos grupos funcionais formados e sua influência na dissolução da lenhina. [38]

#### 1.2.1.1.2. Reacções dos polissacarídeos

No cozimento kraft há perdas significativas de polissacarídeos, principalmente durante as etapas de deslenhificação inicial e final. A reactividade dos polissacarídeos depende essencialmente da sua estrutura e da acessibilidade que o licor de cozimento tem ao interior das aparas. A celulose, devido ao seu maior grau de cristalinidade, à pouca reactividade e à sua maior insolubilidade, é bastante mais resistente que as hemiceluloses. São várias as reacções que os polissacarídeos podem sofrer, que apesar de indesejadas não se conseguem evitar, destacando-se as reacções de peeling dos grupos terminais redutores dos polissacarídeos (peeling primário) e a hidrólise alcalina

das ligações glicosídicas e dos grupos acetilo. A reacção de peeling (Figura 17 alínea A) consiste na cisão gradual das cadeias dos polissacarídeos por eliminação sucessiva do monómero redutor terminal da cadeia principal do polímero. Esta reacção pode diminuir a cadeia de celulose em cerca de 50 a 60 unidades terminais, porém não afecta muito o seu grau de polimerização, no entanto as hemiceluloses sofrem uma drástica diminuição do seu grau de polimerização com esta reacção. A reacção de peeling é interrompida quando ocorre a reacção de stopping (Figura 17 alínea B), impedindo assim a continuação da degradação imposta pelo peeling. A reacção de stopping impede a remoção de mais monómeros do polissacarídeo, através da formação de uma unidade terminal não redutora, ou seja sem grupo redutor. [8, 12, 35]



**Figura 17** - Reacções de degradação alcalina dos polissacarídeos. A) Reacção de peeling B) Reacção de stopping. (adaptado de [8])

As perdas de celulose e hemicelulose, relativamente à quantidade inicial de madeira, rondam os 20%, este facto deve-se às perdas ocorrerem principalmente no início do processo de cozimento. <sup>[12]</sup>

#### **1.2.1.2. Processo ao Sulfito**

Patenteado em 1866, o processo de cozimento ao sulfito foi outrora um dos processos mais relevantes na indústria de produção de pastas químicas. <sup>[8]</sup> O processo ao sulfito, por volta de 1900, era o principal método de produção de pasta utilizado na indústria, vindo a ser ultrapassado mais tarde, por volta de 1940, pelo processo kraft. <sup>[14]</sup> As principais razões para o processo ao sulfito ser ultrapassado pelo processo kraft foram a obtenção de pastas menos resistentes e com qualidade inferior, ter uma maior dificuldade na recuperação dos químicos utilizados e os ciclos de cozimento serem mais demorados. Para além de todas estas desvantagens o seu grande inconveniente foi a incapacidade de processar uma grande variedade de espécies de madeira, ou seja, não pode ser utilizado em madeira de resinosas, pois a valores de pH baixos, os fenóis e ácidos de resinas condensam a lenhina formando complexos insolúveis e com cor que mancham a pasta. Ainda assim o processo ao sulfito tem vantagens relativamente ao processo kraft, a obtenção de pastas com brancura mais elevada, maior facilidade de branquear e origina folhas de papel com menor porosidade que conseguem reter uma maior quantidade de água. <sup>[8, 14, 24, 35]</sup>

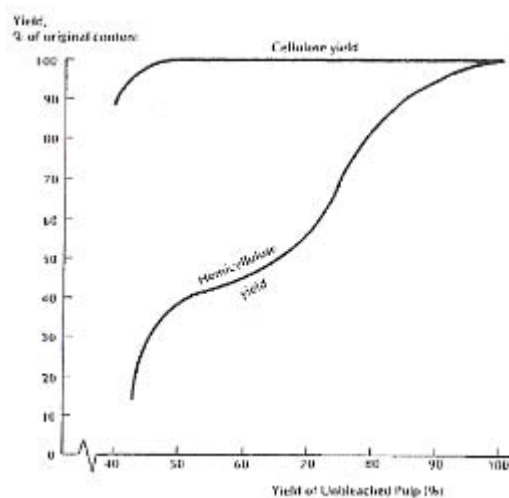
O processo ao sulfito baseia-se na deslenhificação com sulfitos e bissulfitos, utiliza como reagentes o ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ), o ião bissulfito ( $HSO_3^-$ ) e uma base, de maneira a atacarem e solubilizarem a lenhina para obter fibras com um teor mínimo de degradação de celulose, no final do processo. As condições de operação deste processo de cozimento ao sulfito diferem das condições de operação do processo kraft, pois utiliza temperaturas mais baixas entre 125° e 145°C, com pH entre 1 e 2, durante um período de cozimento de cerca de 3 a 7 horas. Este tipo de processo tem algumas variantes e pode ser classificado de quatro formas distintas, sulfito ácido, bissulfito, sulfito neutro e sulfito alcalino. Das várias variantes do processo ao sulfito as condições de operação também diferem, assim como os reagentes utilizados. (Tabela 2) <sup>[8, 14, 24, 35]</sup>

**Tabela 2** – Classificação dos diferentes processos ao sulfito e suas condições de operação. (adaptado de [8])

Processos	Reagentes activos	“Bases Alternativas”	Tmáx (°C)	Tempo à Tmáx (h)	pH	Rendimento em pasta (%)
<b>Sulfito Ácido</b>	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	125-145	3-7	1-2	45-55
<b>Bissulfito</b>	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{H}^+$	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	150-170	1-3	3-5	50-65
<b>Sulfito Neutro</b>	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	160-180	0.25-3	6-9	75-90
<b>Sulfito Alcalino</b>	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{HO}^-$	$\text{Na}^+$	160-180	3-5	9-13	45-60

Tal como no processo de cozimento kraft, também no sulfito ocorrem diversas reacções que envolvem não só a lenhina como também os polissacarídeos. Basicamente no processo ao sulfito existem dois tipos de reacções de deslenhificação, a hidrólise e a sulfonação. [8] Nas condições de cozimento ao sulfito ácido, a hidrólise é mais rápida que a reacção de sulfonação, assumindo o papel de passo determinante. A reacção de hidrólise promove a clivagem das ligações éter, provocando a diminuição do peso molecular e o aparecimento de novos grupos fenólicos livres, no entanto a sulfonação permite a introdução de grupos ácidos sulfónicos hidrofílicos na lenhina (polímero hidrofóbico). Qualquer uma das reacções aumenta a solubilidade da lenhina e a velocidade com que estas reacções acontecem depende sempre do pH do meio. [8, 24]

Na figura 18, pode-se comparar as perdas de celulose relativamente as perdas de hemicelulose, durante o cozimento ao sulfito ácido para uma resinososa. [24]



**Figura 18** - Comparação entre as perdas de celulose e hemicelulose durante o cozimento ao sulfito ácido, para uma resinososa. [24]

A celulose, tal como se pode observar na figura 18, é mais estável ao ataque químico nas condições do sulfito ácido, sendo que o maior efeito durante o cozimento é a diminuição do seu grau de polimerização. Para rendimentos próximos de 45% a celulose torna-se vulnerável à reacção de hidrólise, fazendo com que ocorra a dissolução para rendimentos mais baixos.

### 1.3. Branqueamento

O processo de branqueamento de pastas é um dos processos mais dispendiosos e complexos na produção de papel. As pastas obtidas por processos químicos, no final do cozimento, apresentam alterações químicas dos diferentes componentes da madeira com a formação de estruturas cromóforas. Sendo assim, as pastas cruas destinadas à produção de papel passam por um processo de branqueamento, que visa não só uma eficiente remoção dos componentes corados, tais como a lenhina e os extractáveis residuais, mas também a modificação das estruturas cromóforas presentes na pasta, aumentando assim a sua brancura. Os reagentes utilizados no branqueamento são mais selectivos na reacção com a lenhina do que os utilizados no cozimento, mas por outro lado são mais dispendiosos e alguns deles acarretam problemas ambientais. [21, 35]

No século XIX, o branqueamento era efectuado de modo descontínuo, mas desde 1930 passou a ser realizado de modo contínuo, altura em que foi introduzido o conceito de sequência de branqueamento. O branqueamento é normalmente efectuado em estágios, em virtude dos materiais corados serem constituídos por fracções de diferentes reactividade e/ou localização, que não podem ser eliminados simultaneamente numa só etapa, sem que haja um ataque significativo aos polissacarídeos, permitindo assim aumentar a eficiência deste processo.

Os processos de branqueamento podem ocorrer de duas formas, com remoção de lenhina (deslenhificação), no caso dos processos químicos, ou com preservação da lenhina e degradação de cromóforos, no caso dos processos mecânicos (aplica-se essencialmente a pastas de alto rendimento). O branqueamento com remoção de lenhina origina uma pasta com uma brancura superior e mais estável, sendo aplicado a pastas químicas, para pastas mecânicas opta-se pela descoloração da lenhina. [8, 21, 35, 40]

A brancura da pasta é quantificada segundo uma escala de reflectâncias absolutas da luz na região do visível ( $\lambda=457\text{nm}$ ) de um conjunto de folhas com uma determinada espessura que lhe permita ser opaca, implementada pela International

Organisation for Standardisation, o que habitualmente se chama “brancura ISO”. Normalmente na indústria pretende-se atingir cerca de 90-92% ISO, dependendo não só das características da pasta em questão, mas também do investimento que acarreta, pois à medida que o processo de branqueamento avança, a eficiência do processo diminui bastante, devido à dificuldade da brancura aumentar face aos custos directos e indirectos. [35-36]

### **1.3.1. Agentes e sequências de branqueamento**

Apesar de existirem diversos agentes de branqueamento, tal como já foi referido anteriormente, hoje em dia é necessário escolher cuidadosamente qual utilizar, visto que os efluentes originados podem produzir graves problemas ambientais.

Um agente de branqueamento utilizado durante décadas foi o cloro e o hipoclorito, por promoverem de forma eficiente a despolimerização oxidativa da lenhina e consequente formação de novos grupos fenólicos, mas por outro lado, destas reacções resultam a formação de compostos organoclorados, denominados de AOX (Adsorbable Organic Halogens), entre outros, resistentes à degradação e que tem efeitos graves na saúde pública (tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos), o que levou à eliminação progressiva do cloro elementar dos processos de branqueamento. Hoje em dia, devido a questões ambientais, a não utilização de cloro elementar deu lugar à utilização de outros agentes de branqueamento mais viáveis, como o dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio, oxigénio e mais recentemente o ozono e o ditionito de sódio. [14, 21, 24, 35]

Actualmente os agentes de branqueamento estão divididos em duas categorias, a que abrange compostos clorados, mas não o cloro elementar, denominada de Elemental Chlorine Free (ECF) e a que é totalmente livre de cloro e compostos clorados, designada de Total Chlorine Free (TCF). [14, 20-21, 35-36] Nos estágios com ozono, oxigénio e peróxido é geralmente necessária a utilização de agentes quelantes, como o EDTA ou DTPA, de forma a remover os iões metálicos. [14, 21, 24, 35]

A Tabela 3 sintetiza os agentes de branqueamento utilizados no branqueamento de pastas, bem como as suas funções específicas, vantagens e desvantagens.



**Tabela 3** – Descrição dos principais agentes de branqueamento utilizados actualmente.  
(adaptado de <sup>[9]</sup>)

Agentes de Branqueamento		Função	Vantagens	Desvantagens
Nome	Fórmula Química			
<b>Cloro (C)</b>	Cl <sub>2</sub>	Oxida a lenhina	Deslenhificação económica e eficiente	Formação de organoclorados, altamente corrosivo
<b>Hipoclorito (H)</b>	OCl	Oxida, descolora e solubiliza a lenhina	Uso simples, facilidade de produção, baixo custo	Formação de clorofórmio
<b>Dióxido de Cloro (D)</b>	ClO <sub>2</sub>	Oxida, descolora e solubiliza a lenhina	Propicia elevada brancura sem perda de resistência da pasta, bom agente branqueador	Produção in situ, elevado custo, alguma formação de organoclorados, altamente corrosivo.
<b>Oxigénio (O)</b>	O <sub>2</sub>	Oxida e solubiliza a lenhina	Baixo custo, gera efluentes livres de cloro elementar	Elevado custo, pode causar perdas de resistência de pasta
<b>Peróxido de Hidrogénio (P)</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oxida e descolora a lenhina	Uso simples, baixo custo	Elevado custo, pode causar perdas de resistência de pasta
<b>Ozono (Z)</b>	O <sub>3</sub>	Oxida, descolora e solubiliza a lenhina	Eficiência, gera efluentes livres de cloro elementar	Produção in situ, elevado custo
<b>Hidróxido de Sódio (E)</b>	NaOH	Hidrolisa e solubiliza a lenhina	Eficiência, baixo custo	Escurecimento da pasta
<b>Ditionito de Sódio (Y)</b>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Reduz, descolora a lenhina em pastas de alto rendimento	Uso simples, baixo custo	Decomposição rápida, ganhos limitados de brancura
<b>Quelantes (EDTA ou DTPA) (Q)</b>		Removem iões metálicos	Melhora a selectividade e eficiência do estágio P	Elevado custo

O branqueamento não é um processo complexo apenas devido à escolha dos agentes de branqueamento, mas também pelo conhecimento das condições de operação durante a sequência de branqueamento, de forma a maximizar o rendimento. Durante o processo deve-se ter em conta o controlo do pH, por adição de ácidos ou bases, assim como a temperatura de operação e a quantidade e concentração dos agentes de branqueamento adicionados. <sup>[21]</sup>

Os agentes de branqueamento podem agrupar-se de várias maneiras, como por exemplo, pelo seu objectivo de actuação. As sequências de branqueamento podem ser consideradas como uma combinação de deslenhificação com o branqueamento propriamente dito. O primeiro estágio tem pouca acção de branqueio, sendo o seu principal objectivo remover a maior parte da lenhina residual da pasta crua, cujo teor é cerca de 5-10% no final do cozimento, para que não se degrade em demasia os polissacarídeos. Normalmente, este estágio é considerado como a continuação da deslenhificação iniciada com o cozimento, utilizando o índice kappa como parâmetro de controlo. Os estágios seguintes aumentam essencialmente a brancura e esta passa a ser a variável chave. A viscosidade é outra característica importante a controlar, para avaliar a degradação da fracção celulósica. [14, 21, 24, 35]

As sequências de branqueamento tiveram uma evolução muito grande desde a segunda metade do século passado. A substituição total do cloro elementar levou a alterações significativas das sequências de branqueamento. Na Tabela 4 estão representados alguns exemplos de sequências de branqueamento ECF e TCF.

**Tabela 4** - Exemplos de sequências de branqueamento. (adaptado de [20])

Tecnologia	Sequência
ECF – “Elemental Chlorine Free”	DEDED
	ODEDED
	ODED
TCF – “Totally Chlorine Free”	E(O)P-EP
	OZEQPP

Actualmente as sequências mais utilizadas industrialmente são, as DEopDED, DEpDD e OQ(O)PDD, para pastas obtidas pelo processo kraft e E(OP)EP e OOEDED, para pastas obtidas pelo processo ao sulfito. Na nomenclatura utilizada (TAPPI Information Sheets TIS 0606-21), cada letra corresponde a um agente de branqueamento envolvido, seguido de um passo de lavagem, por exemplo, cloro (C), dióxido de cloro (D), peróxido de hidrogénio (P), oxigénio (O) e ozono (Z). Os estágios com cloro, dióxido de cloro, e ozono (realizados em condições ácidas) são normalmente intercalados com estágios de extracção alcalina (E), onde a pasta é tratada com uma solução de hidróxido de sódio, permitindo assim eliminar parte da lenhina e extractáveis. Nos estágios com oxigénio e peróxido (realizados em condições alcalinas) não existem estágios de extracção. Por vezes, para fortificar o estágio são adicionadas

pequenas quantidades de substâncias químicas, que na nomenclatura se representa em índice a seguir à letra do estágio principal, como por exemplo, estágio de extracção alcalina com pequena adição de peróxido de hidrogénio (Ep). O número de estágios dependerá do ponto de brancura desejado, ou seja, depende da qualidade da pasta que se pretende obter. Preferencialmente nas sequências de branqueamento, recorre-se a estágios de deslenhificação com oxigénio e derivados no início do branqueamento. A deslenhificação com o oxigénio, para além de reduzir o teor de lenhina sensivelmente para metade, não afecta muito o rendimento e as propriedades da pasta. O estágio com o ditionito de sódio é utilizado preferencialmente no final da sequência de branqueamento, não só devido ao seu baixo custo, comparando com outros agentes que nessa fase apresentam eficácias reduzidas face a custos elevados, mas também devido à sua eficaz acção sobre estruturas quinonas. <sup>[14, 21, 24, 35]</sup>

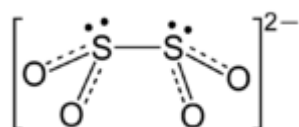
Seja qual for a sequência de branqueamento utilizada, para cada agente de branqueamento é sempre necessário otimizar as variáveis operatórias, de modo a atingir-se um determinado nível de brancura, com uma perda mínima de rendimento e de resistência da pasta.

#### **1.3.1.1. Ditionito de Sódio**

Os agentes redutores mais utilizados no branqueamento de pastas são os hidrossulfitos de sódio e de zinco ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), sendo menos utilizados o bissulfito ( $\text{NaHSO}_3$ ) e o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). <sup>[41]</sup> O efeito que os agentes redutores apresentam depende do seu potencial de redução, que vai variando de espécie para espécie, sendo que o do ditionito de sódio é de -0.53 e o do borohidreto de sódio é de -1,9. <sup>[42]</sup>

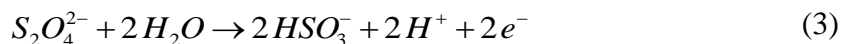
O uso do ditionito de sódio foi sugerido anteriormente por diversos autores em sequências de branqueamento de pastas químicas, pois os efluentes gerados são aceitáveis do ponto de vista ambiental relativamente ao uso de outros agentes de branqueamento, tais como o dióxido de cloro, entre outros. Este agente redutor de branqueamento é utilizado industrialmente no processo de pastas mecânicas, permitindo um aumento de vários pontos percentuais de brancura ISO, dependendo da origem e do estado da pasta, mas relativamente à sua aplicação em pastas kraft existe pouca informação, visto que neste tipo de processo ainda predomina o uso de agentes oxidantes. <sup>[41, 43]</sup>

O ditionito de sódio, também designado de hidrossulfito de sódio, é comercializado sob a forma de um pó branco cristalino com odor sulforoso, é higroscópico, facilmente solúvel em água e em soluções alcalinas. Nas sequências de branqueamento a utilização do agente redutor, ditionito de sódio, designa-se pela letra “Y”. A parte química do branqueamento com o ditionito de sódio ainda não está totalmente compreendida, pois esta é bastante complicada. A principal espécie redutora é o anião ditionito ( $S_2O_4^{2-}$ ). (Figura 19) <sup>[43-45]</sup>



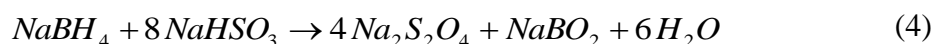
**Figura 19** - Estrutura molecular do anião ditionito. <sup>[46]</sup>

Devido à fraca ligação entre os átomos de enxofre, o anião ditionito pode também estar sob a forma de  $SO_2^-$ , sendo ambos agentes redutores. Simultaneamente, para além desta reacção, ocorre a conversão por oxidação dos iões ditionito, em iões bissulfito. (Eq. 3) <sup>[43]</sup>



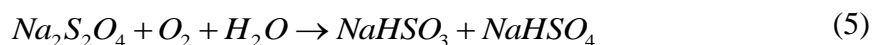
Estes iões bissulfito actuam sobre as estruturas cromóforas, como por exemplo estruturas quinonas, convertendo-as em estruturas não cromóforas, tais como as hidroquinonas, contribuindo assim para a eficiência do ditionito de sódio.

Os sais de ditionito de sódio podem ser preparados através de diferentes reacções, sendo que a principal e única utilizada comercialmente, é a reacção que ocorre a partir do borohidreto de sódio. (Eq. 4) <sup>[41, 43]</sup>



Dependendo das condições de operação, o ditionito de sódio pode ser bastante instável, particularmente quando em contacto com o oxigénio, havendo por isso necessidade de se trabalhar sob uma atmosfera inerte, como por exemplo azoto ou dióxido de carbono, entre outros. Quando mantido anidro, a pH básico e a temperatura baixa, o ditionito de sódio é estável, mas em presença de soluções aquosas decompõe-se

rapidamente, sendo oxidado em bissulfito ( $NaHSO_3$ ) e bissulfato de sódio ( $NaHSO_4$ ). (Eq. 5) <sup>[43, 47]</sup>



Para se tirar partido de todo o potencial redutor do ditionito de sódio e evitar a sua decomposição, é necessário assegurar determinadas condições, como por exemplo a temperatura, que deve rondar entre 20 a 70°C, o pH entre 8 a 9, embora na prática se utilize o pH entre 5,5 e 7, devido aos grupos cromóforos serem mais reactivos nesta gama de pH, para além da eliminação do oxigénio. <sup>[43]</sup> Outro cuidado a ser assegurado para evitar a sua decomposição é este ser adicionado e misturado o mais rapidamente possível e de forma eficaz com a pasta, promovendo assim uma distribuição homogénea do produto à pasta, evitando também o seu contacto com o oxigénio.

### 1.3.2. Reversão da brancura

A brancura de uma pasta para produção de papel é uma propriedade muito importante e durante o processo de branqueamento vai aumentando conforme o fim a que se destina. Actualmente o processo de branqueamento mais utilizado a nível mundial pela indústria, em cerca de 90%, é o branqueamento ECF. <sup>[48]</sup> O grande objectivo é obter um elevado grau de brancura durante o processo de branqueamento, mas tão ou mais importante é conseguir que essa brancura e determinadas propriedades se preservem e se mantenham estáveis, evitando o processo de reversão, visto que o seu destino final é a produção de papel. Portanto, tal como já foi dito anteriormente, o branqueamento tem um peso extremamente importante na qualidade do papel produzido, tanto a curto como a longo prazo.

A reversão da brancura de uma pasta deve-se essencialmente a factores ambientais e de natureza química da própria pasta. A exposição da pasta ao calor, luz, ar, tipo e condições do processo, reagentes de branqueamento, humidade, são alguns dos factores ambientais que contribuem para um processo de amarelecimento da pasta. Por outro lado existem factores de natureza química da pasta que também contribuem para o seu amarelecimento, tais como, a presença de compostos como a lenhina residual, hemiceluloses, ácidos hexenurónicos (HexA), extractáveis, iões metálicos,

entre outros. Este processo de amarelecimento pode ocorrer durante a secagem, armazenamento e/ou transporte, podendo representar elevados custos para o produtor de pasta. [32, 49-50]

A quantificação da reversão de brancura é feita de acordo com propriedades de absorção, refração e dispersão de luz (*post color number*) e pode ser obtida segundo dois métodos, o método seco e o método húmido. [21, 51] O método seco consiste em submeter a pasta branqueada sob forma de folha prensada a um tratamento térmico, ou seja, a folha prensada é colocada numa estufa a 105°C durante um determinado período de tempo, de acordo com a metodologia adoptada. [52] O método húmido consiste em colocar a pasta branqueada também sob a forma de folha num equipamento específico que opera a uma temperatura de 100°C, com uma humidade de 100%, durante cerca de uma hora. Outra forma de quantificar a reversão de brancura, é relacionar a brancura obtida inicialmente antes da exposição ao método, com a brancura obtida depois da exposição ao método. (Eq. 6) [36]

$$\text{Reversão(\%)} = \frac{\text{brancura antes da exposição} - \text{brancura após exposição}}{\text{brancura antes da exposição}} \times 100 \quad (6)$$

## Parte 2. Método Experimental

As amostras de pastas utilizadas na realização deste procedimento experimental são pastas de *Eucalyptus globulus* branqueadas segundo uma sequência ECF, recolhidas à saída dos lavadores 5, 6 e 7, que correspondem ao estágio  $E_{op}$ ,  $D_1$  e  $D_2$  respectivamente, gentilmente cedidas pela fábrica de pasta para papel da Portucel em Cacia, Aveiro. Toda a realização experimental deste trabalho foi realizada no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (Raiz).

A componente laboratorial do presente trabalho dividiu-se em 3 partes. A primeira parte consistiu na caracterização das amostras recolhidas, relativamente à brancura e reversão de brancura ISO. A segunda parte apresenta todos os procedimentos utilizados na realização dos ensaios de branqueamento, variando a quantidade de dióxido de cloro no estágio  $D_1$  ou no estágio  $D_2$ , tendo como estágio final o agente redutor, ditionito de sódio. A terceira parte consistiu na refinação e determinação das propriedades papeleiras, da pasta recolhida na fábrica no final da sequência de branqueamento,  $D_0E_{op}D_1D_2$  e da pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ .

### 2.1. Caracterização das amostras recolhidas

#### 2.1.1. Lavagem da pasta

As amostras recolhidas na fábrica da Portucel em Cacia foram colocadas em sacos de tecido, onde se procedeu à lavagem com água desmineralizada para possível remoção de compostos orgânicos e inorgânicos solúveis após a fase de deslenhificação, extracção e/ou branqueamento. Posteriormente, estes sacos com a pasta foram centrifugados para remoção de excesso de água. Por fim, a pasta é retirada dos sacos, esfarelada e guardada em sacos de plásticos pretos dentro de uma câmara frigorífica, ficando assim protegida do calor, luz e variações de humidade.

#### 2.1.2. Determinação da Humidade

Para se realizar a preparação das amostras de pastas para os respectivos testes, é necessário conhecer a humidade destas. A humidade das pastas é previamente determinada de acordo com a norma NP EN 20638-1994. Colocam-se na estufa a 105°C

recipientes numerados, durante uma hora, sendo colocados posteriormente num excicador até arrefecerem. Os recipientes são pesados e novamente colocados na estufa a 105°C com cerca de 3 g de pasta previamente pesada, por um período de mais de 6h. Em seguida são novamente colocados num excicador até arrefecerem, voltando a ser pesados. Relacionando a massa de pasta inicialmente pesada, com a massa de pasta após secagem na estufa, calcula-se a humidade em percentagem. (Eq. 7)

$$Humidade (\%) = \frac{m(pastahumida) - m(pastaseca)}{m(pastahumida)} \times 100 \quad (7)$$

### 2.1.3. Determinação da Brancura ISO

A brancura de uma pasta corresponde ao factor de reflectância intrínseca da amostra, que é medido num comprimento de onda definido, normalmente na zona do visível. Em termos práticos, o que é medido é o factor de reflectância, que é a razão entre a radiação reflectida pela amostra e aquela que é reflectida por uma superfície padrão que reflecte perfeitamente a luz.

A determinação da brancura ISO requer a preparação de folhas laboratoriais de acordo com a norma ISO 3688:1999. Pesaram-se cerca de 8g de pasta em base seca, para a formação de 4 folhas de ensaios, sendo colocadas num recipiente com 2L de água destilada sob agitação durante cerca de 30 minutos, com vista à total desintegração da pasta. Após esse tempo, procedeu-se à medição do pH da suspensão com auxílio de um medidor de pH (com leituras a 0,1 unidade) e verificou-se se este se encontrava entre 4,7 e 5,5, caso contrário teria de ser ajustado com hidróxido de sódio 0,1 mol/L ou com ácido sulfúrico 0,05 mol/L. A suspensão foi dividida em 4 porções de 500 ml cada para se obter cerca de 2 g de pasta seca por folha, o que corresponde a uma gramagem de 200 g/m<sup>2</sup>. Cada uma das porções foi filtrada sob vácuo num funil de Buchner (com diâmetro interno de 115 mm) com um papel de filtro identificado na face, que não entra em contacto com o filtrado. As folhas de ensaio são retiradas do funil de Buchner (invertendo-o e soprando no bico) e colocadas, para posterior prensagem, pela sequência seguinte:



- dois mata-borrões (um grosso e um fino)
- um disco metálico
- dois mata-borrões (um grosso e um fino)
- folha de ensaio com o papel de filtro
- dois mata-borrões (um grosso e um fino)
- um disco metálico
- dois mata-borrões (um grosso e um fino)

Esta sequência repetiu-se até à quarta folha de ensaio e o conjunto obtido foi prensado durante 2 minutos com uma pressão de 250KPa. Após prensagem, descolou-se o papel de filtro das folhas de ensaio, mantendo-o junto às folhas para as proteger. As folhas seguiram para secagem à temperatura ambiente e com circulação forçada de ar durante cerca de duas horas e meia no mínimo. No final do tempo, as folhas de ensaio foram novamente prensadas a 250KPa durante cerca de 1 minuto, desta vez só com um mata-borrão seco a separá-las. Após este procedimento, as folhas de ensaio estão prontas para análise com auxílio do reflectómetro Elrepho Data Color 2000, onde se procedeu à medição das brancuras ISO, para um comprimento de onda de 457 nm (Figura 20).



**Figura 20** – Reflectómetro Elrepho Data Color 2000 utilizado na leitura das brancuras ISO.

#### 2.1.4. Determinação da Reversão da Brancura

Para determinação da reversão da brancura, foi efectuado um teste de envelhecimento acelerado de acordo com a norma TAPPI T 260 om – 91. Este teste consistiu em expor as folhas de ensaio (feitas anteriormente tal como explicado no ponto 1.3) durante uma hora num aparelho próprio (Figura 21), previamente preparado para o teste, a temperatura entre 90-100°C e a humidade na ordem dos 100%. Passado o tempo estabelecido, as folhas de ensaios seguiram para secagem à temperatura ambiente e com circulação forçada de ar durante cerca de uma hora, sendo depois prensadas com um mata-borrão seco a separá-las, durante meio minuto. Após este procedimento, as folhas de ensaio estão prontas para análise com auxílio de um reflectómetro Elrepho Data Color 2000, onde se procedeu a nova medição de brancura ISO, para um comprimento de onda de 457 nm (Figura 20).



**Figura 21** - Aparelho utilizado na reversão das brancuras ISO.

#### 2.2. Branqueamento de pastas

O segundo passo da parte experimental consistiu no branqueamento de pastas com aplicação do agente redutor. Primeiramente foi determinado o tempo óptimo para o qual o ditonito de sódio atinge maior brancura. Para a determinação do tempo óptimo, foram utilizadas duas sequências de branqueamento, a  $D_0E_{op}D_1Y$  e a  $D_0E_{op}D_1E_2Y$ , produzidas laboratorialmente a partir da amostra recolhida na fábrica à saída de  $D_1$ .

Além do ditionito de sódio foi utilizado um outro agente redutor, o borohidreto de sódio, o qual também foi aplicado laboratorialmente à pasta recolhida na fábrica à saída de D<sub>1</sub>. Em seguida, determinado o tempo óptimo, foram feitos ensaios variando a quantidade de dióxido de cloro, tanto no estágio D<sub>1</sub> como no estágio D<sub>2</sub>, aplicando como estágio final o agente redutor ditionito de sódio, realizando posteriormente medições de brancura e reversão de brancura ISO.

### 2.2.1. Determinação do tempo óptimo para a sequência D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>Y

Foram pesadas e colocadas num saco de plástico resistente cerca de 20 g de pasta em base seca, recolhida na fábrica de Cacia à saída do lavador 6, correspondente ao estágio D<sub>1</sub>. O saco com a respectiva pasta foi colocado num banho termostatzado durante 15 minutos, para a pasta atingir a temperatura de operação. Com a pasta preparada para os ensaios, procedeu-se ao preparo da solução do agente redutor, sendo aferido o pH entre 6,5 e 7 para o ditionito de sódio e pH entre 10,5 e 11 para o borohidreto de sódio. Todos os ensaios foram realizados com as condições de operação apresentadas na Tabela 5 e efectuados em duplicado.

**Tabela 5** - Condições de operação na realização dos ensaios.

Amostra	Agente Redutor	Temperatura (°C)	Carga do agente redutor (%)	pH (solução)	Consistência da pasta (%)	Tempo do estágio redutor (min)
D <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65	1	6,5-7	7	0;30;60;90;120
D <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65	0,5	6,5-7	7	30
D <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65	1,5	6,5-7	7	30
D <sub>1</sub>	NaBH <sub>4</sub>	65	1	10,5-11	7	60

A solução do agente redutor foi preparada e adicionada à pasta, que se encontrava no saco de plástico, rapidamente, com vista a minimizar o contacto com o ar, sendo depois colocado o saco de plástico dentro de um banho termostatzado. No final de cada tempo de reacção, a pasta foi filtrada num funil de Buchner e lavada com água ultra pura, a 35 ± 5°C com uma quantidade de cerca de quinze vezes o peso seco da pasta. Após este procedimento a pasta foi esfarelada e guardada num saco preto, procedendo-

se posteriormente à determinação da humidade. Com a humidade determinada realizou-se a preparação das folhas laboratoriais, para medição de brancura e reversão para cada um dos ensaios.

### **2.2.2. Determinação do tempo óptimo para a sequência $D_0E_{op}D_1E_2Y$**

A determinação do tempo óptimo para a sequência  $D_0E_{op}D_1E_2Y$  foi realizada nas mesmas condições de operação que a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$ , a diferença foi a introdução de um estágio de extracção alcalina antes da aplicação do agente redutor e esta sequência só foi testada para o ditionito de sódio.

Num recipiente foram dissolvidas 0,4 g de hidróxido de sódio em 500 ml água destilada, esta solução foi adicionada a 20 g de pasta previamente pesada num saco de plástico, o qual foi a um mergulhado num banho termostaticado a uma temperatura de 70°C durante uma hora. Ao fim de uma hora a pasta foi filtrada num funil de Buchner e lavada com água ultra pura, a  $35 \pm 5^\circ\text{C}$  com uma quantidade de cerca de quinze vezes o peso da pasta em base seca, sendo depois esfarelada e colocada novamente num saco de plástico, procedendo-se à aplicação da solução de ditionito de sódio preparada nas condições descritas no ponto anterior (ponto 2.2.1.).

### **2.2.3. Sequências de Branqueamento**

Foram realizadas diferentes sequências de branqueamento, tendo todas elas como estágio final o ditionito sódio.

A solução de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) foi titulada sempre no início dos ensaios, para se determinar a sua concentração (ponto 2.2.3.1.1.). Pesou-se para sacos de plástico, 20g das respectivas pastas em base seca, os quais foram introduzidos num banho termostaticado à temperatura de operação durante cerca de 15 minutos, para a pasta atingir essa temperatura. Em todos os ensaios a consistência da pasta utilizada foi de 7% e o pH da solução de ditionito variou entre 6,5 e 7.

As condições processuais na realização das diferentes etapas de branqueamento estão descritas na Tabela 6.

**Tabela 6** - Condições de operação nas diferentes etapas de branqueamento.

Sequências	Estágio	Condições de operação	
<b>D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>Y</b>	D <sub>1</sub>	tempo (min)	120
		Temperatura (°C)	75
		Carga de ClO <sub>2</sub> (%)	1,5
	Y	tempo (min)	30
		Temperatura (°C)	65
		Carga de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	1
<b>D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>Y</b>	D <sub>2</sub>	tempo (min)	120
		Temperatura (°C)	75
		Carga de ClO <sub>2</sub> (%)	0,3
	Y	tempo (min)	30
		Temperatura (°C)	65
		Carga de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	1
<b>D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>Y</b>	D <sub>2</sub>	tempo (min)	120
		Temperatura (°C)	75
		Carga de ClO <sub>2</sub> (%)	0,2
	Y	tempo (min)	30
		Temperatura (°C)	65
		Carga de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	1
<b>D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>Y</b>	D <sub>2</sub>	tempo (min)	120
		Temperatura (°C)	75
		Carga de ClO <sub>2</sub> (%)	0,1
	Y	tempo (min)	30
		Temperatura (°C)	65
		Carga de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	1

O processo de branqueamento das pastas foi sempre realizado em duplicado, de forma a minimizar os erros associados à realização das sequências de branqueamento

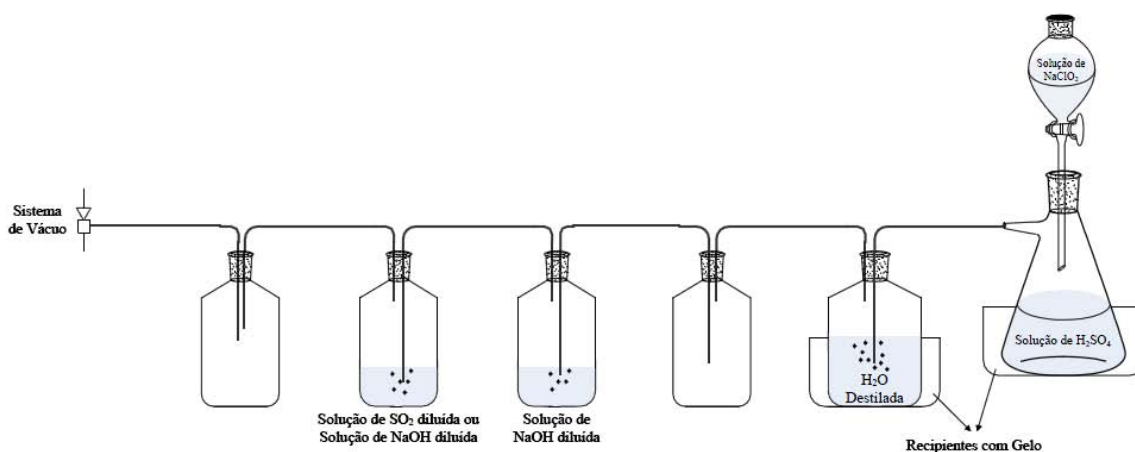
em laboratório, nomeadamente o erro associado à homogeneização da suspensão da pasta com os reagentes.

### 2.2.3.1. Preparação laboratorial do Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro foi produzido laboratorialmente através da reacção entre o clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) e o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): (Eq. 8)



Previamente foi preparada uma montagem experimental para a produção do dióxido de cloro de acordo com a Figura 22.



**Figura 22** - Montagem experimental para produção de dióxido de cloro

Na ampola de decantação colocou-se lentamente 500 ml de solução de clorito de sódio, a qual foi adicionada a 160 ml de ácido sulfúrico, que se encontrava num kitasato, gota a gota de forma regular (cerca de 10 a 12 gotas por minuto). O dióxido de cloro gasoso formado foi removido do kitasato, continuamente, através de uma corrente de ar criada por vácuo, ao longo de um conjunto de cinco frascos lavadores colocados em série. O primeiro lavador continha cerca de 2 litros de água destilada fria, para solubilização do dióxido de cloro, ficando a parte não solubilizada retida nos outros lavadores. Tanto o kitasato como o primeiro lavador foram mantidos imersos num vaso com gelo, para evitar a perda de dióxido de cloro por evaporação. A quantidade de clorito de sódio adicionada ao meio reaccional e a quantidade de gás formado, foram

controladas de forma a evitar concentrações de dióxido de cloro no recipiente de reacção demasiado elevadas. O vácuo foi regulado manualmente, garantindo assim um ligeiro, mas constante borbulhamento dentro do primeiro frasco lavador. Por fim, a solução aquosa de dióxido de cloro obtida foi guardada num recipiente escuro e em câmara frigorífica.

#### **2.2.3.1.1. Titulação do dióxido de cloro**

A solução de dióxido de cloro produzida antes de cada utilização tem de ser titulada para se conhecer a concentração.

Mediu-se 25 ml de iodeto de potássio (10%) e 50 ml de água destilada para um copo e adicionou-se 3 gotas de solução tampão de borato, verificando se o pH se encontrava por volta de 8,3 para a reacção ocorrer em meio neutro. Depois de verificado o pH foi adicionado 5 ml de solução de dióxido de cloro a titular. O iodeto libertado durante a reacção, foi posteriormente titulado com tiosulfato de sódio até a solução se encontrar amarelo palha, adicionando-se posteriormente cozimento de amido como indicador, até a solução ficar azul escura (quase preta). O volume gasto de tiosulfato é designado por  $T_1$ . Foi adicionado ácido clorídrico à solução, até o pH baixar para 2 e novamente voltou-se a titular o iodeto libertado com tiosulfato de sódio sendo o volume gasto designado por  $T_2$ . Através dos valores dos dois volumes gastos  $T_1$  e  $T_2$  consegue-se determinar a concentração de dióxido de cloro e posteriormente o volume que deve ser adicionado.

### **2.3. Determinação da Viscosidade**

Esta propriedade foi determinada de acordo com a norma ISO 5351:2004. A sua medição tem por base a medição do tempo de escoamento de um determinado solvente diluído e de uma pasta em solução de cuprietilenodiamina (CED), num viscosímetro de tubo capilar. Quanto maior o tempo de escoamento, maior a viscosidade da pasta. Este parâmetro é muito importante numa pasta, pois mede indirectamente o grau de despolimerização das cadeias de celulose, indicando a extensão dos danos causados pelos reagentes utilizados.

## 2.4. Propriedades Papeleira

Para ser possível comparar a amostra de pasta recolhida na fábrica a partir da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2$  com a amostra obtida laboratorialmente através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ , foram determinadas as propriedades papeleiras indicadas na Tabela 7.

As pastas foram refinadas a diferentes rotações, num refinador PFI da marca *Lorentzen & Wettre Modelo V*, segundo a norma ISO 5264-2:2002 e a preparação das folhas laboratoriais foi elaborada de acordo com a norma ISO 5269-1:2005. A avaliação do grau de refinação foi efectuada através da medida de drenabilidade da suspensão aquosa, utilizando o método de Schopper Riegler ( $^{\circ}SR$ ), de acordo com a norma ISO 5267-1:1999.

**Tabela 7** - Métodos de análise aplicados na determinação das propriedades papeleiras das pastas.

Propriedades	Ensaios	Unidades	Normas
Ópticas	Opacidade	%	ISO 2471:2008
	Coeficiente Específico de Dispersão de Luz (C.E.D.L.)	$m^2/Kg$	ISO 9416:2009
Estruturais	Gramagem	$g/m^2$	ISO 5270:1:1998
	Espessura	$\mu m$	ISO 534:2005
	Resistência ao ar (Método de Gurley)	s	ISO 5636-5:2003
Resistência mecânica	Índice de Tracção	$N.m/g$	ISO 1924-2:2008
	Índice de Rebentamento	KPa	ISO 2758:2001
	Índice de Rasgamento	$mN.m^2/g$	NP EN 21974:1995
	Ligações Internas (Scott Test)	$J/m^2$	TAPPI UM 403

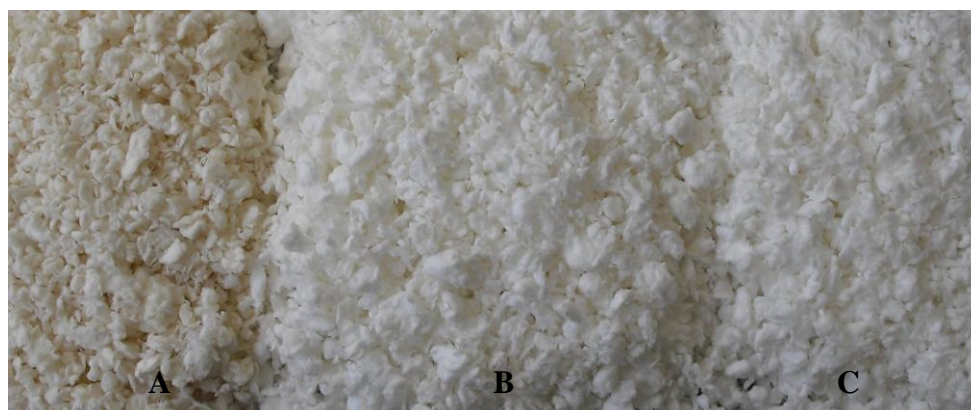


## Parte 3. Análise e Discussão dos Resultados

A apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos têm por finalidade avaliar o impacto da utilização do ditionito de sódio como estágio final na sequência de branqueamento DEDD, bem como a sua influência nas propriedades papeleiras.

### 3.1. Caracterização das amostras de pasta

As amostras de pasta utilizadas neste trabalho foram recolhidas na fábrica de pasta para papel, Portucel, em Cacia. Posteriormente foram caracterizadas no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ) relativamente à brancura e reversão. Na fábrica foram recolhidas três amostras de pasta em diferentes fases de branqueamento,  $D_0E_{op}D_1D_2$  (Figura 23). Uma amostra foi recolhida no final do estágio  $E_{op}$ , outra recolhida no final do estágio  $D_1$  e outra no final do estágio  $D_2$ .



**Figura 23** - Pastas recolhidas no final de vários estágios de branqueamento, na fábrica da Portucel em Cacia. A – estágio  $E_{op}$ ; B – estágio  $D_1$ ; C – estágio  $D_2$ .

A partir da amostra  $D_0E_{op}$  recolhida na fábrica realizou-se a sequência  $D_0E_{op}D_1$ , sendo o estágio  $D_1$  aplicado laboratorialmente. A partir da amostra  $D_0E_{op}D_1$ , com estágio  $D_2$  aplicado laboratorialmente, também recolhida na fábrica, realizou-se a sequência  $D_0E_{op}D_1D_2$ . Estas duas sequências foram realizadas com as mesmas condições utilizadas na fábrica, para verificar que o erro associado à aplicação dos estágios  $D_1$  e  $D_2$  laboratorialmente não eram significativos para alterações finais de branqueamento.

**Tabela 8** – Leitura das brancuras e reversão das amostras recolhidas na fábrica e das produzidas laboratorialmente.

	Sequências	Brancura (% ISO)	Brancura após Reversão (% ISO)	Reversão (%)
Pastas recolhidas na fábrica	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub>	74,8	69,9	6,6
	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub>	87,6	78,8	10,0
	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	89,1	80,2	10,0
Pastas obtidas no laboratório	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub>	87,4	79,2	9,4
	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	89,0	80,7	9,4

Analisando os resultados obtidos (Tabela 8), relativamente à reversão de brancura, verifica-se que as amostras recolhidas na fábrica apresentam uma reversão de brancura ligeiramente elevada, o que pode limitar a sua aplicação. Laboratorialmente os valores de reversão obtidos, foram mais baixos que os valores das amostras recolhidas na fábrica.

Relativamente aos valores de brancura obtidos, tanto laboratorialmente como os das amostras recolhidas na fábrica, estes são semelhantes, o que nos leva a concluir que o erro associado à aplicação dos estágios D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> laboratorialmente não são significativos e sendo assim para todos os ensaios realizados laboratorialmente, adoptou-se como referência os valores das amostras recolhidas na fábrica.

A amostra D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>, recolhida na fábrica, apresenta um valor de brancura baixo, 89,1%, comparativamente com o valor de brancura de referência da fábrica, cerca de 90%. No final do estágio de extracção alcalina, a reversão apresenta um valor de 6,6% e quando se aplicam os estágios D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> essa reversão aumenta para 10,0%, o que quer dizer que a aplicação de dióxido de cloro leva à formação de estruturas cromóforas que impedem a estabilidade de brancura.

### 3.2. Optimização da utilização do agente redutor

Anteriormente, o departamento de Química da Universidade de Aveiro, em colaboração com diversas empresas na área, testou a aplicação do ditionito de sódio obtendo resultado promissores. <sup>[42, 53-54]</sup> Com base nisso, o ditionito de sódio foi

escolhido para este trabalho, como um agente redutor a aplicar no processo de branqueamento.

Para proceder à aplicação do ditionito de sódio como estágio final redutor na sequência de branqueamento DEDD, foi necessário otimizar as condições de operação do ditionito de sódio, de maneira a maximizar a sua eficiência. Fixaram-se determinadas condições de operação, tais como, temperatura a 65°C, carga de ditionito de 1%, pH da solução entre 6,5 a 7 e uma consistência de 7%, variando apenas o tempo de reacção, tal como resumido na Tabela 5 (página 37). As condições de operação escolhidas, são condições para as quais o estágio redutor já demonstrou bons resultados e estão descritas em diversos artigos já publicados. <sup>[42, 53-54]</sup>

No final de cada tempo foram efectuadas leituras de brancura e de reversão de brancura tanto para a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$  (quando o estágio redutor é aplicado após o estágio  $D_1$ ) como para a sequência  $D_0E_{op}D_1E_2Y$  (quando o estágio redutor é aplicado após o estágio  $E_2$ ).

**Tabela 9** – Leituras de brancuras e reversões de brancura obtidas com a aplicação do ditionito de sódio para diferentes tempos.

Sequência	Tempo (min)	Brancura (% ISO)	Brancura após reversão (% ISO)	Reversão (%)
<b><math>D_0E_{op}D_1Y</math></b>	0	87,6	78,8	10,0
	30	88,1	84,4	4,2
	60	88,0	84,2	4,3
	90	88,0	84,2	4,3
	120	87,8	84,2	4,1
<b><math>D_0E_{op}D_1E_2Y</math></b>	0	87,6	78,8	10,0
	30	88,2	85,2	3,5
	60	88,2	85,1	3,5
	90	88,2	85,3	3,3
	120	88,0	85,2	3,2

Segundo a literatura, o consumo de ditionito de sódio dá-se preferencialmente nos primeiros 30 a 60 minutos, o que se veio a confirmar na íntegra. <sup>[36, 42-43]</sup> Analisando os resultados obtidos laboratorialmente para os diversos tempos (Tabela 9), verifica-se que após a aplicação do ditionito de sódio no final da sequência  $D_0E_{op}D_1$ , aos 30

minutos, a brancura foi mais elevada do que a obtida na fábrica ( $t=0$  min), e a reversão de brancura menor, para a mesma sequência. Tanto para a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$  como para a sequência  $D_0E_{op}D_1E_2Y$ , a brancura foi superior aos 30 minutos, sendo de 88,1% e de 88,2% respectivamente. A diferença de brancura entre a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$  e a sequência  $D_0E_{op}D_1E_2Y$  foi pouco significativa. Apesar de os resultados obtidos mostrarem uma brancura superior e uma menor reversão, na sequência  $D_0E_{op}D_1E_2Y$ , optou-se por estudar a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$ , visto não utilizarem extracção ( $E_2$ ) entre o estágio  $D_1$  e  $D_2$ , na fábrica de Cacia.

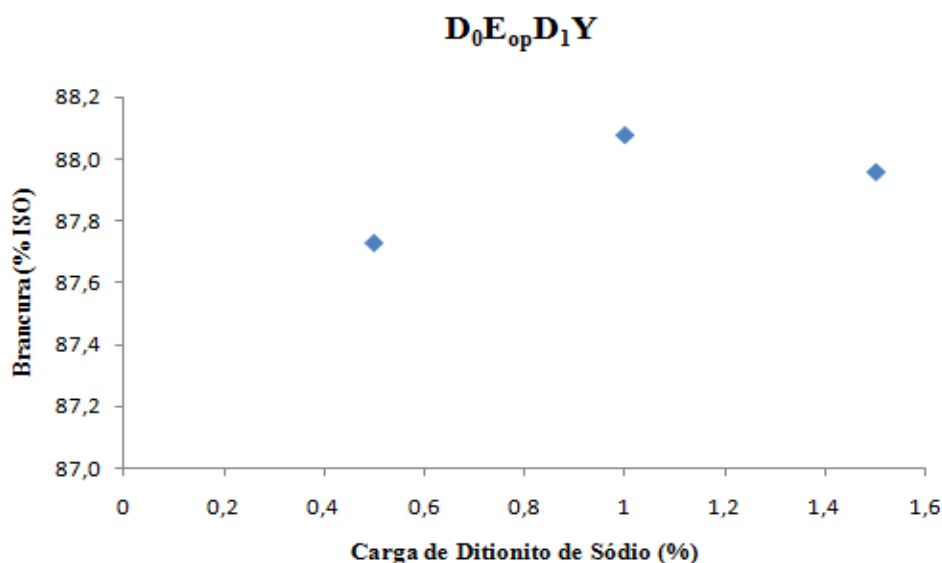
Tendo em conta que a utilização de um agente redutor, com maior potencial de redução, permite atingir maior ganho de brancura ISO <sup>[42]</sup>, foi utilizado o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), agente redutor mais forte do que o ditionito de sódio, no final da sequência  $D_0E_{op}D_1$ . As condições de operação foram iguais às utilizadas com o ditionito de sódio, sendo apenas testado para um tempo de reacção de 60 minutos com um pH entre 10,5 a 11. Os resultados obtidos (Tabela 10) foram bastante aliciantes, pois a sua aplicação como estágio final na sequência  $D_0E_{op}D_1$ , revelou valores de brancura de 90,3 %ISO e uma reversão de brancura de 4,2% ISO, menos de metade do que inicialmente. Com isto tornar-se-ia desnecessário a utilização do estágio  $D_2$ , o que seria extremamente vantajoso, quer a nível económico, quer a nível ambiental.

**Tabela 10** - Leitura de brancura e reversão obtida com a aplicação do borohidreto de sódio.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Brancura (% ISO)</b>	<b>Brancura após reversão (% ISO)</b>	<b>Reversão (%)</b>
0	87,6	78,8	10,0
60	90,3	86,5	4,2

Como o borohidreto de sódio requer maiores cuidados de segurança e tem um custo mais elevado, <sup>[42]</sup> foi decidido aplicar o ditionito de sódio como agente redutor nas sequências de branqueamento durante a realização deste trabalho experimental, reagente este, que é geralmente utilizado no branqueamento de pastas semiquímicas e termomecânicas. <sup>[43]</sup>

Depois de estudado o tempo para o qual, com a aplicação do ditionito de sódio se atingiu maior brancura, realizaram-se ensaios variando a carga de ditionito aplicada, mantendo as restantes condições de operação, para um tempo de reacção de 30 minutos. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 24.



**Figura 24** - Representação da variação da carga de ditionito de sódio aplicada em função da brancura para a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$  para um tempo de 30 minutos.

Teoricamente 1% de carga de ditionito de sódio é suficiente para que ocorra a redução de cromóforos. <sup>[43]</sup> Através dos resultados obtidos, conclui-se que tanto para 0,5% de carga como para 1,5% a brancura baixa, relativamente ao valor de brancura quando aplicada uma carga de 1% (em massa de ditionito em relação à massa de pasta seca). A aplicação de uma carga de ditionito de sódio de 0,5% pode não ser suficiente, mas por outro lado, a aplicação de uma carga de ditionito de sódio de 1,5%, pode ser demasiada, provocando possivelmente reacções secundárias desnecessárias. Sendo assim optou-se pela utilização de 1% de carga de ditionito de sódio no restante trabalho experimental.

Algumas condições de operação não foram testadas, tais como a temperatura e o pH, devido a já terem sido comprovadas e estarem apresentadas na literatura. <sup>[36, 42-43]</sup> Em todos os ensaios foi utilizada uma consistência de 7%, valor aceitável, pois consistências de pasta demasiado elevadas implica uma maior concentração de reagente a utilizar e uma maior área de contacto com o oxigénio, o que não é desejado, para além da dificuldade em homogeneizar a pasta devido a falta de fluído circundante. Por outro lado, consistências demasiado baixas implicam um maior gasto de reagente, para se obter uma concentração razoável.

### 3.3. Sequências de branqueamento

Realizaram-se diversas sequências de branqueamento variando a carga de dióxido de cloro aplicada, para uma temperatura de 75°C, durante 120 minutos, sendo o estágio final realizado com o agente redutor, ditionito de sódio, a uma temperatura de 65°C, durante 30 minutos, com uma carga de 1% e pH entre 6,5-7. A Tabela 11 resume todas as sequências realizadas com as respectivas leituras de brancura e reversão de brancura.

**Tabela 11** – Leituras de brancura e reversão para as diferentes sequências de branqueamento realizadas laboratorialmente.

Ensaio	Sequência	Estágio onde se aplica a variação de carga	Carga de ClO <sub>2</sub> (%)	Brancura (% ISO)	Brancura após reverão (% ISO)	Reversão (%)
I	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	1,2	87,6	78,8	10,0
II	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> Y	D <sub>1</sub>	1,5	88,0	84,0	4,5
III	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	0,6	89,1	80,2	10,0
IV	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub> Y	D <sub>2</sub>	0,3	89,4	86,0	3,8
V	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub> Y	D <sub>2</sub>	0,2	89,0	85,7	3,7
VI	D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub> Y	D <sub>2</sub>	0,1	88,9	85,4	3,9

Analisando os resultados obtidos e tendo em conta que a brancura final da pasta recolhida na fábrica através da sequência D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>, foi de 89,1% ISO (valor adoptado como de referência), o ensaio II (aumento de carga de dióxido de cloro no estágio D<sub>1</sub>, com substituição do estágio D<sub>2</sub> pelo estágio redutor), não foi suficiente, atingindo um valor de brancura ISO de apenas 88,0%.

Outra tentativa realizada foi diminuir a quantidade de dióxido de cloro aplicada no estágio D<sub>2</sub> e em seguida aplicar o estágio com o agente redutor. Para isso foram realizados três ensaios IV, V e VI. Nos ensaios IV, V e VI foram obtidos valores de brancura e de reversão de brancura muito idênticos. O ensaio IV foi o que obteve um valor de brancura mais elevado, sendo de 89,4% ISO. Os valores de brancura obtidos

nos ensaios V e VI são praticamente iguais ao valor de brancura da pasta recolhida na fábrica, no final do estágio D<sub>2</sub>, o que nos leva a concluir que utilizando o estágio redutor no final da sequência não será necessário utilizar tanta quantidade de dióxido de cloro no estágio D<sub>2</sub>.

Pode-se afirmar que o ensaio IV foi o mais eficaz de todos os ensaios efectuados, para além de superar o valor de referência de brancura (89,1%), ainda conseguiu uma diminuição da carga de dióxido de cloro aplicada no estágio D<sub>2</sub> para metade, o que é desejável tanto do ponto de vista económico como do ponto de vista ambiental.

Relativamente à reversão da brancura, os resultados obtidos laboratorialmente são bastante mais baixos que os das pastas recolhida na fábrica. Os ensaios I e III (pastas da fábrica) apresentam uma reversão de brancura de 10,0% ISO, no entanto, as pasta obtidas laboratorialmente através dos ensaios IV, V e VI, apresentam uma reversão de brancura na ordem dos 4% ISO. O ditionito de sódio é mais eficiente na remoção de compostos que intervêm no processo de reversão da brancura, relativamente ao uso de dióxido de cloro, pois obteve-se uma redução da reversão de brancura na ordem dos 60%, sem prejuízo na qualidade final da pasta.

O dióxido de cloro é um reagente químico com elevada selectividade, que permite preservar a celulose enquanto degrada a lenhina residual, aumentando a brancura das pastas, mas por outro lado diminui a estabilidade da brancura. Durante o branqueamento, a celulose e as hemiceluloses são especialmente vulneráveis à oxidação com os reagentes de branqueamento, logo a reversão de brancura das pastas depende muito do tipo de reagente utilizado, pois a oxidação excessiva de polissacarídeos conduz a um enfraquecimento das forças entre as fibras de celulose, afectando negativamente as propriedades de resistência da pasta, diminuindo o rendimento e a estabilidade de brancura. O mecanismo de oxidação de polissacarídeos e a formação e/ou degradação simultânea de estruturas cromóforas nas pastas branqueadas é muito complexo e ainda não está bem definido, pois a quantidade de grupos cromóforos é muito reduzida e difícil de avaliar com exactidão, embora seja muito importante para a compreensão dos mecanismos de oxidação da celulose e hemicelulose. <sup>[54-55]</sup>

### 3.4. Análise da viscosidade

Concluídas as sequências de branqueamento e escolhida a que atingiu maior brancura, D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>Y, que corresponde ao ensaio IV da Tabela 11, foi determinada a

viscosidade ( $\eta$ ) para esta pasta e para a pasta final da fábrica,  $D_0E_{op}D_1D_2$ , para se verificar o impacto da aplicação do agente redutor, ditonito de sódio, nesta propriedade química.

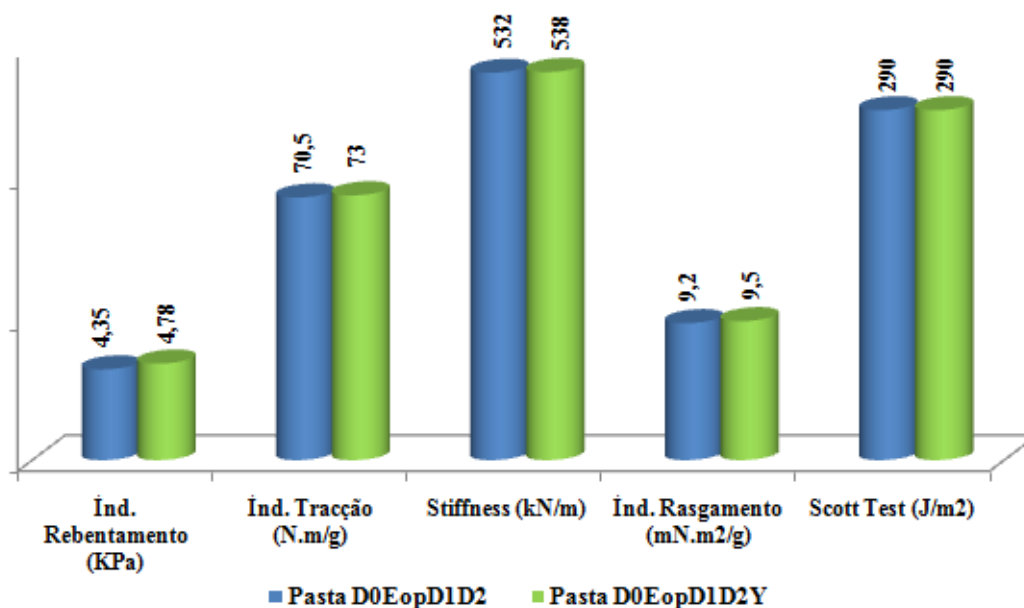
Os resultados obtidos foram semelhantes. A pasta final da fábrica,  $D_0E_{op}D_1D_2$ , apresenta uma viscosidade de 980 ml/g e a pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$  (ensaio IV da Tabela 11) apresenta uma viscosidade de 981 ml/g. Pode-se concluir com estes resultados que a aplicação do agente redutor, ditonito de sódio, não afecta a viscosidade da celulose.

### 3.5. Propriedades Papeleiras

Um estudo complementar e importante a considerar neste trabalho é verificar se a aplicação do agente redutor no final da sequência de branqueamento, afecta ou não as propriedades papeleiras.

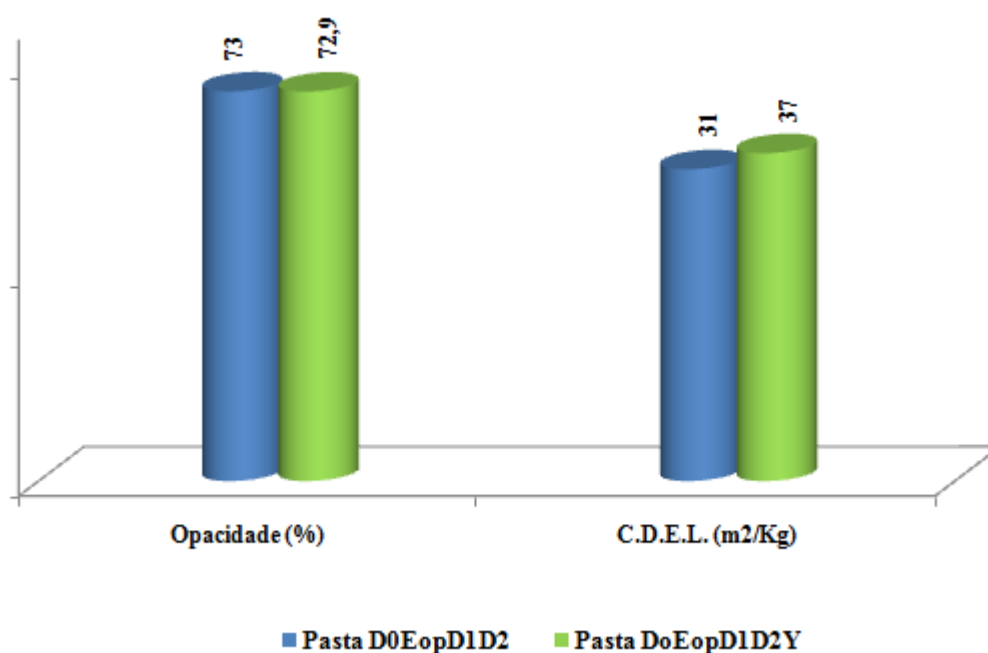
Sabendo que a refinação torna a estrutura da folha mais compacta e consolidada, e que este facto se deve a uma maior quebra das fibras e ao aumento do número de ligações inter fibra, foram realizados vários ensaios a diferentes refinações.

Os resultados obtidos (Figura 25 e 26) permitem comparar a pasta final da fábrica  $D_0E_{op}D_1D_2$ , com a pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$  (ensaio IV da Tabela 11) para um valor de Schopper Riegler ( $^{\circ}SR$ ) de 30.



**Figura 25** – Propriedades papeleiras de resistência obtidas a partir das sequências  $D_0E_{op}D_1D_2$  (pasta de Cacia) e  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ .





**Figura 26** – Propriedades papelarias ópticas obtidas a partir das sequências  $D_0E_{op}D_1D_2$  (pasta de Cacia) e  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ .

Na Figura 25, estão representados graficamente alguns ensaios de resistência realizados. Estes ensaios de resistência estão associados a fenómenos de natureza física e são fundamentais para a resistência do material, dado que o papel é submetido a tensões consideráveis durante a sua transformação e utilização. Pode-se verificar que para os ensaios ao rebentamento, à tracção, ao rasgamento e o stiffness, os valores obtidos são ligeiramente mais elevados para a pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ . Para o Scott test ambas as pastas apresentam o mesmo resultado,  $290 \text{ J/m}^2$ .

Na Figura 26, estão representadas duas propriedades ópticas testadas para ambas as pastas, a opacidade, medida da capacidade de um material obstruir a passagem da luz, e o coeficiente específico de dispersão de luz (C.E.D.L.), medida da capacidade de uma camada infinitesimal de papel dispersar a luz. <sup>[56-57]</sup> Em ambas estas propriedades, os valores obtidos são ligeiramente superiores para a pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ .

Um outro ensaio realizado a ambas as pastas, mas que não se encontra representado graficamente, é o ensaio de resistência ao ar Gurley, que é uma medida que traduz a resistência que uma folha de papel exerce ao fluxo de ar. Para este ensaio

os resultados obtidos variam um pouco, sendo de 3,0 s para a pasta final da fábrica  $D_0E_{op}D_1D_2$ , e de 4,8 s para a pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$  (ensaio IV da Tabela 11). O factor que mais influencia a resistência à passagem do ar é o teor de finos, pois estes enchem os espaços livres entre as fibras, consolidando a estrutura. Sendo assim, a pasta obtida através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$  tem um maior teor de finos, relativamente à pasta final da fábrica  $D_0E_{op}D_1D_2$ .

De um modo geral os resultados obtidos são muito semelhantes. Pode-se assim concluir que a utilização do agente redutor, ditionito de sódio, não afecta as propriedades papleiras da pasta, podendo até melhorar algumas das propriedades.

A pasta da fábrica de Cacia, é muito rica em xilanas (17-20%), que conferem à pasta boas propriedades a nível papleiro, mas por outro lado dificultam o branqueamento. Através dos resultados obtidos ao longo deste trabalho experimental, pode-se concluir que a utilização do ditionito de sódio não remove este tipo de estruturas, pois a pasta final mantém as suas propriedades papleiras.

### **3.6. Análise Económica**

Devido aos resultados promissores obtidos em estudos realizados anteriormente, o ditionito de sódio foi escolhido para este trabalho como um agente redutor a aplicar no processo de branqueamento.

Após os resultados obtidos ao longo deste trabalho, tornou-se interessante avaliar em termos económicos a mais-valia da aplicação do ditionito de sódio no final da sequência de branqueamento.

Os resultados obtidos permitem concluir que, a aplicação do ditionito de sódio no final da sequência de branqueamento em certa medida é vantajosa, uma vez que a sua utilização reduz a reversão de brancura em cerca de 60% e o consumo de dióxido de cloro no último estágio ( $D_2$ ) para metade, sem prejuízo na qualidade final da pasta. Relativamente à brancura da pasta, os resultados foram pouco significativos, pois apenas houve um acréscimo de 0,3%.

Industrialmente o dióxido de cloro apresenta um valor de cerca de 1400 euros/tonelada, enquanto o ditionito de sódio tem um valor de 1250 euros/tonelada. Com a aplicação do ditionito de sódio, reduz-se em cerca de 50% a carga de dióxido de cloro utilizada no último estágio de branqueamento, mas poderá não ser interessante economicamente, pois para reduzir a carga de dióxido de cloro, é necessária a utilização

de 1% de carga de ditionito de sódio. Devido aos seus valores comerciais serem relativamente próximos e ao facto de haver encargos com equipamento adicional para a introdução do ditionito de sódio na sequência de branqueamento, a sua utilização poderá não ser atractiva do ponto de vista financeiro, dependendo no entanto, do tipo de aplicação final da pasta.

Analisando a aplicação do borohidreto de sódio no final da sequência de branqueamento como agente redutor, verificou-se que a sua utilização é bastante promissora, pois obteve-se resultados muito interessantes, quer a nível de brancura (90,3% ISO), quer a nível de reversão de brancura (na ordem dos 4% ISO). Além disso, a utilização do borohidreto permite eliminar o ultimo estágio de branqueamento ( $D_2$ ), sendo também possível produzi-lo localmente tal como o ditionito de sódio. Estes factos permitem admitir que a sua utilização como agente redutor possa ser viável economicamente, no entanto, não conhecendo o seu valor comercial ao nível da indústria, não é possível fazer uma análise mais precisa.

## Parte 4. Conclusão

Actualmente, existe por parte da indústria celulósica uma grande preocupação em obter um elevado grau de brancura durante o processo de branqueamento e conseguir com que essa brancura e determinadas propriedades se preservem e mantenham estáveis, evitando o processo de reversão de brancura. Nos últimos estágios de branqueamento, o acréscimo de brancura, sem prejudicar a estabilidade da pasta, é uma das principais dificuldades para a indústria papelreira, pelo que diversos trabalhos de investigação têm vindo a ser desenvolvidos nessa área.

Neste trabalho procurou-se avaliar o impacto do efeito do estágio redutor, com aplicação do ditionito de sódio, no desenvolvimento da brancura de pastas industriais kraft de *Eucalyptus globulus*, produzidas pelo grupo Portucel-Soporcel, bem como a sua influência nas propriedades papelreiras.

A pasta  $D_0E_{op}D_1D_2$  da fábrica da Cacia apresentou um valor de brancura de 89,1% ISO a qual foi considerada como referência para a pasta branca neste trabalho. Esta pasta revelou uma reversão de brancura no final do estágio de extracção alcalina ( $E_{op}$ ) de 6,6% ISO, aumentando para 10,0% com a aplicação dos estágios  $D_1$  e  $D_2$ , indicando assim, que a utilização de dióxido de cloro leva à formação de estruturas cromóforas, que afectam a estabilidade de brancura da pasta. Estes cromóforos podem ser eliminados por acção de reagentes redutores, tal como ditionito de sódio.

O tempo de reacção do agente redutor, ditionito de sódio, foi optimizado de forma a maximizar a sua eficiência. As condições de tratamento foram escolhidas de acordo com resultados apresentados na literatura: temperatura a 65°C, pH da solução entre 6,5 a 7, consistência de 7% e carga de ditionito de 1%. O estágio redutor (Y) foi aplicado após o estágio  $D_1$  para optimizar o tempo de tratamento. A brancura mais elevada, para a sequência  $D_0E_{op}D_1Y$ , foi atingida aos 30 minutos, sendo este o tempo óptimo de reacção. A brancura de referência (89% ISO) nunca foi atingida, chegando a brancuras por volta dos 88% ISO. Sendo assim o estágio redutor foi aplicado depois do estágio  $D_2$  com variação de carga de  $ClO_2$ , para atingir a brancura desejada (89,1% ISO).

A sequência  $D_0E_{op}D_1D_2Y$  revelou-se eficaz para o branqueamento da pasta com baixa reversão de brancura, reduzindo a carga de dióxido de cloro (aplicada no estágio  $D_2$ ) para metade, atingindo assim um valor de brancura de 89,4% ISO. Este ensaio para além de superar o valor de referência (89,1%), ainda conseguiu uma

diminuição da carga de dióxido de cloro aplicada para metade, o que é desejável tanto do ponto de vista económico como do ponto de vista ambiental. A aplicação do ditonito de sódio, como agente redutor revelou-se promissora relativamente ao ganho de estabilidade de brancura, pois reduziu a reversão para cerca de 4% ISO em qualquer uma das sequências estudadas.

Testou-se outro agente redutor de potencial de redução mais elevado, o borohidreto de sódio, sendo adicionado à pasta a seguir ao estágio  $D_1$ , com as mesmas condições de operação do ditonito de sódio, apenas o tempo de reacção foi alterado para 60 minutos e o pH da solução entre 10,5 a 11. Os resultados obtidos foram bastante aliciantes, pois a sua aplicação como estágio final na sequência  $D_0E_{op}D_1$ , revelou valores de brancura de 90,3% ISO com uma reversão na ordem dos 4%, menos de metade relativamente aos valores da fábrica.

Foi realizado um estudo complementar de forma a avaliar as propriedades papleiras da pasta, devido à aplicação do ditonito de sódio (sequências  $D_0E_{op}D_1D_2$  e  $D_0E_{op}D_1D_2Y$ ). Os resultados obtidos foram muito semelhantes, podendo assim concluir-se que a utilização do agente redutor, ditonito de sódio, não afecta as propriedades papleiras da pasta, podendo até melhorar algumas dessas propriedades.

Este trabalho demonstrou que, tanto o ditonito de sódio como o borohidreto de sódio são boas alternativas em termos de estabilidade de brancura, sendo o borohidreto mais eficaz, relativamente ao impacto na brancura das pastas. Ambos os agentes redutores podem ser utilizados pela indústria e preparados localmente. Os valores obtidos poderiam ser melhorados, optimizando as condições de operação, bem como a sua aplicação a nível industrial, a qual em casos anteriores semelhantes se traduziu em ganhos superiores de brancura comparativamente aos obtidos à escala laboratorial. Estes resultados demonstram que estes agentes redutores são bastantes promissores, quando aplicados no processo de branqueamento. No entanto serão necessários estudos posteriores de forma a optimizar a sua utilização.

---

## Referências Bibliográficas

1. <http://www.portucelsoporcel.com/pt/>, Seminário Internacional “Floresta, Sustentabilidade e Prosperidade”. Portucel Soporcel, Consulta em Janeiro de 2010.
2. <http://www.celpa.pt>, Boletim Estatístico de 2008. Celpa, Consulta em Janeiro de 2010.
3. <http://www.afn.min-agricultura.pt>, Portal da Autoridade Florestal Nacional. Consulta em Maio de 2010.
4. Gesualdo, F., Estruturas de Madeira. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.
5. Klock, U., Muñiz, G., Hernandez, J. and Andrade, A., Química da Madeira. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
6. Foelkel, C., Estrutura da Madeira. *Cenibra*, 1977.
7. Rowell, R.M., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Taylor & Francis, Florida, 2005.
8. Sjöström, E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. 2ª Edição, Academic Press, San Diego, 1981.
9. Baptista, C., Influência das condições de cozimento sobre a estrutura da lenhina e a branqueabilidade da pasta kraft de *Pinus pinaster*. Tese de Doutorado. Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2006.
10. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/647253/wood>, Encyclopedia Britannica, Consulta em Outubro de 2009.
11. Roberts, J.C., *The Chemistry of Paper*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996.
12. Mimms, A., *Kraft Pulping: A Compilation of Notes*. 2ª Edição, Tappi Press, Atlanta, 1993.
13. Brett, C. and Waldron, K., *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*. 2ª Edição, Chapman Hall, London, 1998.
14. Biermann, C., *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2ª Edição, Academic Press, San Diego, 1996.
15. Silva, J., Matos, J., Oliveira, J. and Evangelista, W., Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*. *Revista Árvore*, Volume 29 (3), p. 455-460, 2005.

16. Graça, J., Composição Química da Madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus* L.). Tese de Doutoramento. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
17. Rowell, R., *The Chemistry of Solid Wood*. American Chemical Society, Washington, 1984.
18. Fengel, D. and Wegener, G., *Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 1984.
19. Adler, E., Lignin Chemistry - Past, Present and Future. *Wood Science and Technology*, volume 11 (3), p. 169-218, 1977.
20. Figueiredo, A., Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
21. Gullichsen, J. and Fogelholm, C.-J., *Chemical Pulping*. Tappi Press, Volume 6A. Helsinki, 1999.
22. Lewin, M. and Goldstein, I., *Wood Structure and Composition*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
23. Krassig, H., *Cellulose: structure accessibility and reactivity*. Gordon and Breach Science Publishers, Polymer monographs, Volume 11. Amsterdam, 1993.
24. Smook, G., *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. 3ª Edição, Angus Wild Publications Inc., Vancouver, 2002.
25. Dinwoodie, J., *Wood: Nature's Cellular, Polymeric Fibre-Composite*. The Institute of Metals, London, 1989.
26. Nevell, T.P. and Zeronian, S.H., *Cellulose Chemistry and its applications*. Ellis Horwood Chichester, 1985.
27. Silva, G., Estudio sistemático de la composición química de la fibra de la planta de curauá (*Ananas erectifolius*) y su evolución durante el proceso de cocción a la soda-AQ. Departamento de Química e Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Universidade de Aveiro, Aveiro e Sevilha, 2005.
28. Morais, S., Nascimento, E. and Melo, D., Análise da Madeira de *Pinus oocarpa* Parte I - Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, volume 29 (3), p. 461-470, 2005.
29. Sjöström, E. and Alén, R., *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Springer, Berlin, 1999.
30. Coelho, D., Estudo sistemático da composição química das fibras de Arundo donax e a sua evolução durante a produção de pasta de papel através do processo

- organosolv. Departamento de Química, Universidade de Aveiro e Instituto de Recursos Naturales y Agrobiologia de Sevilla, Aveiro, 2006.
31. Silvério, F., Almeida, L., Gomide, J., Reis, F. and Veloso, D., Metodologia de extracção e determinação do teor de extractivos em madeiras de eucalipto. *Revista Árvore*, Volume 30 (6), p. 1009-1016, 2006.
  32. Sêco, I., Reversão da brancura em pastas kraft de *Eucalyptus Globulus*. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
  33. Carvalho, M.G., Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Tese de Doutoramento. Departamento de Engenharia Química Universidade de Coimbra - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra, 1999.
  34. Silva, C., Análise de Variáveis Processuais do Cozimento ao Sulfito Ácido de *E. globulus*. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
  35. Casey, J., *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*. 3ª edição, Wiley - Interscience, Volume 1. New York, 1980.
  36. Carreira, H., Redução de grupos cromóforos responsáveis pela cor da pasta kraft. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
  37. Xavier, A., Composição da madeira de clones de *Eucalyptus globulus* e sua influência na aptidão ao cozimento kraft. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
  38. Daniel, A., Influência da composição e estrutura dos componentes da pasta kraft. Tese de Doutoramento. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
  39. Lisboa, S., Dissolução e precipitação de xilanas durante o cozimento kraft de *E. globulus*. Tese de Doutoramento. Departamento de Química Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
  40. Weinstock, I., Atalla, R., Reiner, R., Moen, M., Hammel, K., Houtman, C., Hill, C., and Harrup, M., A new environmentally benign technology for transforming wood pulp into paper - Engineering polyoxometalates as catalysts for multiple processes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 116 (1-2), p. 59-84, 1997.
  41. Maistro, M. and Neves, J., Efeitos do redutor hidrossulfito ou ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), quando aplicado com os oxidantes dióxido de cloro e peróxido de hidrogénio sobre pasta Kraft não branqueada. *Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIADICYP)*, p. 1-13, 2002.



42. Magina, S., Evtuguin, D.V. and Prates, A., Estágio redutor final para o melhoramento da alvura de celulose sulfito de eucalipto em branqueamento TCF. *O Papel*, Volume 68 (7), p. 32-39, Julho 2007.
43. Dence, C. and Reeve, D., *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Atlanta, 1996.
44. Magina, S., Improvement of acid sulphite Eucalypt pulp brightness. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
45. Malkavaara, P., Isoaho, J., Alén, R. and Soininen, J., Dithionite bleaching of thermomechanical pulp: factors having effects on bleaching efficiency. *Journal of Chemometrics*, Volume 14 (5-6), p. 693-698, 2000.
46. [http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_dithionite](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_dithionite), Wikipédia, Consulta em Maio 2010.
47. Maistro, M. and Neves, J., Aplicação de redutor (ditionito ou hidrossulfito de sódio) em sequência de branqueamento TCF. *Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIADICYP)*, p. 1-11, 2000.
48. Suess, H. and Leporini, C., Progressos obtidos no branqueamento para se atingir alta alvura com baixa reversão. *O Papel*, Volume 66 (2), p. 59-67, Fevereiro 2005.
49. Sêco, I., Neto, C.P. and Silvestre, A., Influência das condições de branqueamento na reversão da alvura de polpa Kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada por ECF. *O Papel*, Volume 68 (7), p. 20-31, Fevereiro 2007.
50. Sêco, I., Neto, C.P. and Silvestre, A., Strategies to reduce the brightness reversion of industrial ECF bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 83 (3), 2007.
51. Nascimento, V., Estudo da influência dos componentes da pasta kraft de *E. globulus* sobre o índice kappa e brancura. Tese de Mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
52. Pinheiro, P., Influência da composição química da polpa kraft branqueada pelas sequências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP no processo de reversão de alvura. Tese de Pós-graduação. Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2005.
53. Lopes, M., Lucas, V. and Zeller, C.V., Industrial application of sodium hydrosulfite on TCF bleaching of *Eucalyptus globulus* kraft pulp. in *Tecnicelpa*, XX Encontro Nacional, Tomar, p 83-87, 2007
54. Loureiro, P., Fernandes, A., Carvalho, M.G. and Evtuguin, D., The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. *Carbohydrate research*, p. 1-10, 2010 (in press).

55. Rosenau, T., Potthast, A., Kosma, P., Suess, H. and Nimmerfroh, N., Isolation and identification of residual chromophores aged bleached pulp samples. *Holzforschung*, volume 61 (6), p. 656-661, 2007.
56. Vaz, Á., A refinabilidade de pastas químicas papeleiras: Um contributo para a sua avaliação utilizando o refinador Valley. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2005.
57. Coelho, C., Influência das condições de refinação sobre as características das fibras e do papel do *Eucalyptus globulus* - Estudo em equipamento piloto. Tese de Mestrado. Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2005.

## Anexos

**Anexo A1** – Caracterização das propriedades papeleras da pasta laboratorial através da sequência D<sub>0</sub>E<sub>op</sub>D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>Y.

### Caracterização da pasta Universidade Aveiro

Amostra nº	0	Requisitante:
Data de recepção:	20-05-2010	
Data de ensaio:	24-05-2010	Identificação da amostra:
Ensaio executado por:	Clara Ré	Pasta Branqueada laboratorialmente D <sub>0</sub> E <sub>op</sub> D <sub>1</sub> D <sub>2</sub> Y

Climatização : (NP EN 20187) 23°C, 50% HR

Formação de folhas para propriedades físicas: ISO 5269/1

Refinação PFI : ISO 5264/2

Formação de folhas de laboratório para brancura ISO: ISO 3688

Ensaio	Normas				Normas Interpolados
Rotações, n°		0	1000	2000	1531
Drenabilidade, SR	ISO 5267/1 (20°C)	20	26	34	30
Gramagem, g/m <sup>2</sup>	ISO 5270	65.1	65.2	65.8	----
Massa Volúmica, g/cm <sup>3</sup>	NP EN 20534	0.53	0.64	0.76	0.70
Índice de Mão, cm <sup>3</sup> /g	NP EN 20534	1.90	1.56	1.32	1.43
Índ.de Rebentamento, kPa.m <sup>2</sup> /g	ISO 2758	1.40	3.79	5.65	4.78
Índice de Tracção, N.m/g	ISO 1924/2	30.0	62.5	83.0	73.3
*Extensão, %	ISO 1924/2	2.1	3.4	4.1	3.8
*Tensile Stiffness, kN/m	ISO 1924/2	366	495	575	538
*índice T.E.A., J/g	ISO 1924/2	0.4	1.5	2.3	1.9
Índice de Rasgamento, mN.m <sup>2</sup> /g	NP EN 21974	4.8	9.1	9.8	9.5
C.E.D.L., m <sup>2</sup> /kg	ISO 9416	43	34	40	37
Opacidade, %	ISO 2471	79.1	75.7	70.3	72.9
*Ligações internas (Scott), J/m <sup>2</sup>	TAPPI UM 403	75	215	356	290
Resistência ao ar Gurley (100ml), s	ISO 5636/5	0.8	2.2	7.1	4.8



**Anexo A2** – Caracterização das propriedades papelarias da pasta industrial de Cacia através da sequência  $D_0E_{op}D_1D_2$ .

## Caracterização da pasta

Universidade Aveiro

Amostra nº	0	Requisitante:
Data de recepção:	20-05-2010	
Data de ensaio:	24-05-2010	Identificação da amostra:
Ensaio executado por:	Clara Ré	Pasta Branqueada industrial de Cacia $D_0E_{op}D_1D_2$

Climatização : (NP EN 20187) 23°C, 50% HR

Formação de folhas para propriedades físicas: ISO 5269/1

Refinação PFI : ISO 5264/2

Formação de folhas de laboratório para brancura ISO: ISO 3688

Ensaio	Normas				Normas Interpolados
Rotações, nº		0	1500	2000	1917
Drenabilidade, SR	ISO 5267/1 (20°C)	20	29	30	30
Gramagem, g/m <sup>2</sup>	ISO 5270	66.3	64.9	65.4	----
Massa Volúmica, g/cm <sup>3</sup>	NP EN 20534	0.63	0.72	0.66	0.67
Índice de Mão, cm <sup>3</sup> /g	NP EN 20534	1.60	1.39	1.53	1.50
Índ.de Rebentamento, kPa.m <sup>2</sup> /g	ISO 2758	1.87	4.55	4.31	4.35
Índice de Tracção, N.m/g	ISO 1924/2	35.5	73.5	70.0	70.5
*Extensão, %	ISO 1924/2	2.3	3.6	3.7	3.7
*Tensile Stiffness, kN/m	ISO 1924/2	421	546	529	532
*Índice T.E.A., J/g	ISO 1924/2	0.6	1.8	1.7	1.8
Índice de Rasgamento, mN.m <sup>2</sup> /g	NP EN 21974	5.6	9.3	9.1	9.2
C.E.D.L., m <sup>2</sup> /kg	ISO 9416	37	29	32	31
Opacidade, %	ISO 2471	76.7	71.4	73.3	73.0
*Ligações internas (Scott), J/m <sup>2</sup>	TAPPI UM 403	116	291	290	290
Resistência ao ar Gurley (100ml), s	ISO 5636/5	1.3	3.7	2.8	3.0

